



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTERACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

Thème

ELIMINATION DE TROIS COLORANTS TEXTILES PAR UN ADSORBANT NATUREL

Présenté par :

- M^{elle} HAMIDISouheyla
- M^{elle} BENGUENEBWissam

Soutenu le 10/07/ 2019 devant le jury composé de :

Présidente : DELALI Halima	M.A.A	UMAB - Mostaganem
Examinatrice : DOUARA Nadia	M.C.B	UMAB - Mostaganem
Encadrant : BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	M.C.B	UMAB - Mostaganem

Année Universitaire 2018 / 2019

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Nous remercions notre encadrant Mr M. Benzekri Benallou de façon chaleureuse d'avoir accepté d'être notre conseillée, en reconnaissance des sacrifices, des efforts qu'il nous prodiguait généreusement.

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger notre travail.

Enfin, nous ne saurions passer sous silence, les nombreux amis (es) qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos profondes reconnaissances.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie cet modeste travail à :





- ✚ Ma chère tante.*
- ✚ Mes chers parents.*
- ✚ Ma grand-mère allongez Dieu à son âge et mon grand-père, que Dieu ait pitié de lui.*
- ✚ Mes frères et sœurs.*
- ✚ Mes enseignant(e)s.*
- ✚ Mes ami(e)s et particulièrement à cher ami, à qui je souhaite un prompt rétablissement.*

A tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin dans notre parcours d'étude.

HAMIDI.Souheyla

Dédicace

Je dédie cet modeste travail à :

-  *Mes chère parents.*
-  *Mes frère et sœurs.*
-  *Mes enseignant(e)s.*
-  *Mes ami(e)s.*

A tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin dans notre parcours d'étude.

BENGUENEB. Wissam

Résumé

L'objectif de cette étude est caractérisé le Biosorbant et son application dans l'élimination par adsorption des colorants cationique et anionique connu pour leur toxicité qui sont le Bleu Méthylène (BM), Bleu Bimacide (BB) et Rouge Bimacide (RB) contenus dans l'eau. Les essais exercés dans cette expérience ont montré que le Biosorbant peut éliminer le Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide. Alors on peut dire que le Biosorbant est efficace pour éliminer les colorants avec une microporosité et mésoporosité importante. L'adsorbant utilisé dans cette étude c'est le biosorbant. L'effet de plusieurs paramètres tel que le temps de contact, la concentration initiale de colorant utilisé, et le pH de la solution a été étudié en système en batch. Pour décrire l'équilibre d'adsorption, les données expérimentales ont été analysées par l'isotherme de Langmuir, de Temkin et de Freundlich. L'équilibre est parfaitement décrit par le modèle de Langmuir dont le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99.

Mots clés : Adsorption, Biosorbant, Bleu et Rouge Bimacide, Bleu de Méthylène, Colorants.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : Adsorption

I.1.Généralité.....	3
I.2.Définition.....	3
I.3.Type d'adsorption.....	3
I.3.1. Adsorption physique.....	3
I.3.2. Adsorption chimique.....	4
I.4. Paramètres influençant l'adsorption.....	4
I.5.Les isothermes d'adsorption.....	4
I.5.1. Capacité d'adsorption.....	4
I.5.2. Le concept de l'isotherme d'adsorption.....	5
I.5.2.1. Isotherme de Langmuir.....	5
I.5.2.2. Isotherme de Freundlich.....	6
I.5.2.3. Isotherme de Temkin:.....	7
I.5.2.4. Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.7. Cinétique d'adsorption.....	8
I.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	8
I.7.2. Modèle de pseudo- second ordre.....	8
I.7.3. Diffusion intra-particulaire.....	9
I.8. Paramètre thermodynamique liées au processus d'adsorption.....	9
I.8.1. Coefficient de distribution.....	10

Chapitre. II : Les colorants

II.1. Introduction.....	11
II.2. Généralités sur les colorants.....	11
II.2.1. Définition.....	11

SOMMAIRE

II.2.2. Nature des colorants.....	12
II.2.3. Classification des colorants.....	13
II.2.4. Utilisation des colorants.....	17
II.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	17
II.3.1. Bio-accumulation.....	17
II.3.2. Toxicité des colorants.....	18
II.4. Procédés de traitement des colorants.....	19

Chapitre III:Partie Expérimentale

III.1. Préparation de l'adsorbant.....	21
III.2. Techniques de caractérisation.....	22
III.2.1. Indice d'iode.....	22
III.2.2. Indice de bleu de méthylène.....	23
III.2.3. Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène.....	23
III.2.4. pH de Point de Charge Zéro (pH _{PCZ}).....	24
III.2.5. Méthode de Boehm.....	25
III.3. Application à l'adsorption.....	26
III.3.1. Choix de molécules étudié.....	26
III.4. Principe de la spectrophotométrie UV /Visible.....	28
III.5. Adsorption des colorants (BM, BB et RB) sur un biosorbant.....	29
III.5.1. Préparation des solutions de colorants (BM, BB et RB).....	29
III.5.2. Courbes d'étalonnage.....	29
III.5.3. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption des trois colorants.....	20
III.5.4. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	33
III.5.5. Influence du pH.....	34
III.5.6. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène et Bleu Bimacide et Rouge Bimacide.....	36

SOMMAIRE

III.5.7. Cinétique d'adsorption du trois colorants (Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide).....	40
III.5.8. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption des trois colorants (Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide).....	43
Conclusion.....	45

LISTE DE TABLEAU

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	12
Tableau II.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	19
Tableau III.1: Résultats de pH initial et pH final.....	24
Tableau III.2: Résultats de l'indice d'iode et BM, surface accessible et pH_{ZPC} de biosorbant étudié.....	25
Tableau III.3 : Groupements chimiques à la surface de biosorbant (méthode de Boehm).....	26
Tableau III.4: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	27
Tableau III.5: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM.....	29
Tableau III.6: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BB et RB.....	29
Tableau III.7: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption.....	31
Tableau V.8: Temps d'équilibre pour l'adsorption des trois colorants.....	32
Tableau III.9: Effet de la dose sur l'adsorption du BM, BB et RB.....	33
Tableau III.10: Valeurs des doses pour l'adsorption des colorants par un biosorbant.....	34
Tableau III.11: Effet de pH sur l'adsorption (BM, BB et RB).....	35
Tableau III.12: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des colorants par un biosorbant étudié.....	36
Tableau III.12 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB) sur le Biosorbant.....	37
Tableau III.13: Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption des trois colorants (Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide) sur un biosorbant.....	40
Tableau III.14: Paramètre cinétiques d'adsorption du Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et RougeBimacide.....	42
Tableau III.15: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB) par un Biosorbant.....	44

LISTE DE FIGURE

Figure II.1: Formule chimique de l'antraquinone.....	15
Figure II.2: Formule chimique de l'azoïque.....	15
Figure II.3: Formule chimique de di- et triarylméthanes.....	15
FigureII.4: Formule chimique du carmin d'indigo.....	16
FigureII.5: Formule chimique du nitré.....	16
Figure II.6: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides)dansun cours d'eau	18
FigureII.7: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.....	19
Figure III.1: Méthode de préparation d'un Biosorbant.....	22
FigureIII.2: Détermination de pH_{PCZ} du Biosorbant.....	25
FigureIII.3 : StructuresChimiques (a) de Rouge Bimacide et (b) Bleu Bimacide.....	27
Figure III.4: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide.....	30
FigureIII.5: Taux d'élimination de Bleu du Méthylène en fonction du temps.....	31
FigureIII.6 : Tauxd'élimination de Bleu Bimacide en fonction du temps.....	32
FigureIII.7: Tauxd'élimination de Rouge Bimacide en fonction du temps.....	32
Figure.III.8 : Taux d'élimination du Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide...	34
FigureIII.9: Taux d'élimination en fonction de pH pour les trois colorants.....	35
FigureIII.10: Isotherme d'adsorption de trois colorants (BM, BB et RB).....	38
Figure III.11: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB).....	38
Figure III.12: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB).....	39
Figure III.13: Application du modèle de Temkin pour l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB).....	39
FigureIII.14: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.....	41
Figure III.15: Modèle de la cinétique selon le pseudo-second.....	41
FigureIII.16: Modèle de la cinétique selon la diffusion intra particule.....	42
Figure III.17 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide par un Biosorbant(100 mg.L ⁻¹).....	43

LISTE DE FIGURE

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg.g^{-1}).

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat en (mg.L^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

V : Volume de l'adsorbat (mL).

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

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

K_L : Le facteur de séparation.

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

n : paramètre énergétique de Freundlich.

K_T : constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.g^{-1})

B : constante de Temkin relative à la chaleur de sorption (J.mol^{-1})

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

t : Temps de contact (min).

K_d : Coefficient de distribution (L.g^{-1}).

ΔG° : Energie libre (KJ.mol^{-1}).

ΔH° : Enthalpie (KJ.mol^{-1}).

ΔS° : Entropie ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

R : Constante de gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : Température (Kelvin).

BM : Bleu Méthylène

BB :Bleu Bimacide

RB :Rouge Bimacide

Introduction générale

Introduction

Plusieurs industries utilisent des colorants pour colorer leurs produits à titre d'exemple les industries de textiles, papier, plastique, bois... La présence de ces effluents dans l'eau, même à faibles concentrations, est fortement indésirable et peut causer de sérieux problèmes au système écologique. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement car: les colorants peuvent exercer des effets aigus et/ou chroniques sur les organismes qui leurs sont exposés selon la concentration et la durée d'exposition. Les colorants sont fortement visibles, une faible concentration peut causer la coloration anormale des eaux de ruissellement qui attire l'attention du public. Les eaux polluées par les colorants reflètent la lumière du soleil, ceci influe sur la croissance des êtres vivants et dérange leurs activités biologiques. Les caractéristiques des colorants sont différents alors il est difficile de les traiter s'ils sont Mélangés. Les colorants présents dans les eaux usées subissent des changements chimiques et biologiques, qui conduisent à une surconsommation de l'oxygène dissous ce qui détruit la vie aquatique. Les colorants synthétiques possèdent un potentiel élevé de résistance à la décoloration au contact de la lumière.

C'est pour cela que dans les pays développés, l'industrie textile est forcée de traiter ses effluents à un niveau de plus en plus élevé. Par exemple, en grande Bretagne, depuis septembre 1997, il est interdit de déverser les colorants chimiques synthétiques dans l'environnement marin.

Les colorants basiques sont connus depuis longtemps, le premier colorant synthétique (Mauvéine), a été découvert en 1856 par William Perkin. Par définition, les colorants basiques ont des propriétés cationiques chargés d'azote ou de soufre. Les colorants basiques sont classés comme des colorants provenant des atomes toxiques.

Un des colorants basiques les plus connu est bleu de méthylène, il a été découvert en 1878.

Il existe plusieurs méthodes de traitement des colorants comme la coagulation-floculation, le traitement biologique, l'ozonation et l'osmose inverse.

Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du coût financier.

Le processus d'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces de traitement des colorants. Une large variété de matériaux adsorbants peut être utilisés, tels que les minerais d'argile, le charbon actif, la moelle de bagasse, l'épi de maïs etc.

Notre travail, comportera deux parties : la première, d'ordre théorique, traitera le principe de l'adsorption, les différentes isothermes liées à ce phénomène, les principaux colorants. La

Introduction générale

deuxième, d'ordre expérimental, étudiera l'adsorption de trois colorants suivants : Bleu bimaçide, Rouge bimaçide, Bleu de méthylène par un biosorbant.

I.1.Généralité

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et la surface du corps adsorbant.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

On distingue deux types d'adsorption :

- physique ou adsorption de Van der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée [1,2].

I.2.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant [3]. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz / solide ou liquide) [4].

I.3.Type d'adsorption

I.3.1. Adsorption physique

Adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur et à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

I.3.2. Adsorption chimique

Adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire.

Egalement, le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique.

I.4. Paramètres influençant l'adsorption

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- ❖ La température qui définit la nature de l'adsorption ;
- ❖ La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande.

Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

❖ La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions [1,2].

I.5. Les isothermes d'adsorption

I.5.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [5]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad eq(I.1)$$

q_e : capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹)

C_e : concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instante t du processus d'adsorption

V: volume de la solution (substrat) (L).

m : masse du support (g)

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption[6,7]. De plus, elle trouve son application dans les divers modèles d'adsorption utilisés.

I.5.2. Le concept de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (liquide ou gaz) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique[7].

Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ;
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux[6].

I.5.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques[6,8].

Elle repose sur les hypothèses suivantes[9]:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est à dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante[10]:

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

La représentation linéaire par (C_e/q_e) en fonction de C_e permet de vérifier le modèle. L'équation mise en jeu est la suivante :

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{b \times K_L} \quad eq(I.3)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbée par g de d'adsorbant ; C_e concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg.L^{-1}) ; K_L constante de Langmuir ; b capacité maximale d'adsorption en mg de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (monocouche au maximum). De la pente et de l'ordonnée de la droite on déduit la valeur des paramètres b et K_L .

La viabilité d'une adsorption R_L est définie par Hall et al [11]: peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad eq(I.4)$$

I.5.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [12]

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad eq(I.5)$$

Avec :

q_e capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbée par g de d'adsorbant ; C_e concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/L) ; K_F et $(1/n)$ constante de Freundlich. La constante de Freundlich (K_F) traduit le pouvoir adsorbant d'une matrice vis-à-vis de l'adsorbat. Plus la valeur de K_F est élevée, plus l'adsorption est importante.

Les deux paramètres de Freundlich K_F et $(1/n)$ peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (eq I.6) pour donner :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad eq(I.6)$$

On note que: pour $\frac{1}{n} > 1$, on a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$ on a une faible adsorption.

I.5.2.3. Isotherme de Temkin:

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$q_e = \left(\frac{R \times T}{b_T} \right) \ln(K_T \times C_e) \quad eq(I.7)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad eq(I.8)$$

Avec $B = RT/b_T$ (J.mol⁻¹), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_T (L.g⁻¹), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [13].

I.5.2.4. Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante.

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (Figure I.1) :

- ✓ Les isothermes de Types S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ✓ Les isothermes de type L (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- ✓ Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- ✓ Les isothermes de type C s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [14].

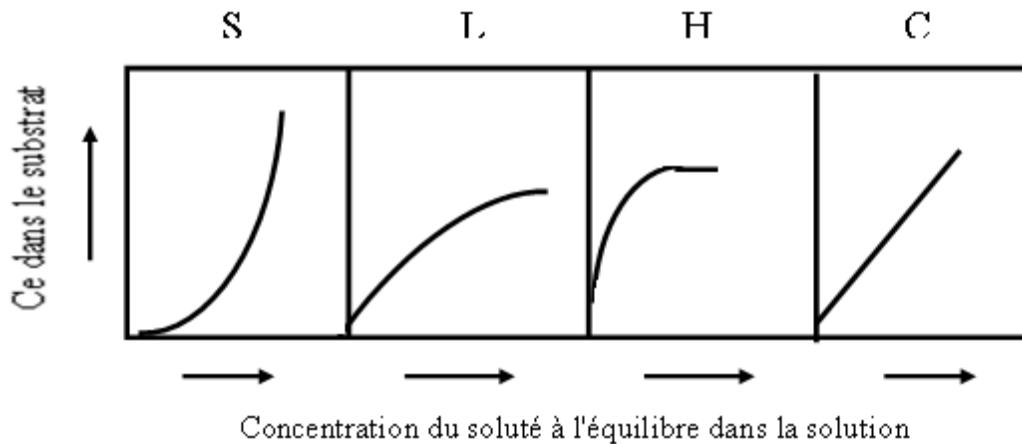


Figure I.1:Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [14].

I.7. Cinétique d'adsorption

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps, mais une grande majorité de ces modèles se basent traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixé. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience [15].

I.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La relation de Lagergren [16,17] basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide–solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad eq(I.9)$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g);

q_t : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'instant " t " (mg/g);

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites de ($q_t = 0$) pour ($t = 0$) à q_t pour ($t = t$) donne):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad eq(I.10)$$

Le modèle de Lagergren est vérifié lorsque le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t donne une relation linéaire, avec une pente égale à ($-K_1$) et ordonnée à l'origine égale à ($\ln(q_e)$)[15].

I.7.2. Modèle de pseudo- second ordre

L'application du modèle de Blanchard nous permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption [16,17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad eq(I.11)$$

Où K_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudosecond ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation conduit à:

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2}\right] eq(I.12)$$

Le modèle de pseudo-second ordre est vérifié lorsque le tracé de $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ en fonction de (t) donne une relation linéaire, avec une pente égale à $\frac{t}{q_e}$ et ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2}$

I.7.3. Diffusion intra-particulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963). Ces travaux montrent que [15,16]:

$$q_t = K_i t^{0,5} + C \quad eq(I.13)$$

Où K_i est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, et C le paramètre de l'équation de Weber et Morris. Le modèle de diffusion intra-particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{0,5}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à K_i et ordonnée à l'origine égale à C . Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitant [16]. Dans le cas où cette droite ne passe pas par l'origine, la diffusion dans les spores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption, ce qui implique que d'autres mécanismes sont impliqués [15].

I.8. Paramètre thermodynamique liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédures industrielles d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation des performances.

I.8.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faible concentration d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [18]. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad eq(I.14)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution.

C_{ad} : est la quantité de solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz est:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad eq(I.15)$$

Cette relation est associée à la relation obtenue par intégration de Van'tHoff :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad eq(I.16)$$

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad eq(I.17)$$

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

Références bibliographiques

- [1] S. Bekouche, (2003), Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂. Mémoire Magister, Université Mentouri Constantine.
- [2] M. Smisek, S. Cerny, (1970) New books - Active carbon: Manufacture, properties, and applications, *Analytical Chemistry*, 42(14), 81A–81A.
- [3] L. Naidja, (2010), Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magistère en chimie, Université de Mentouri Constantine.
- [4] Bounour, (2009), Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, Ecole nationale supérieure polytechnique.
- [5] I. M. Monanez, (2004), Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs Tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat, Institut Agronomique Paris. Grignon.
- [6] K. Bellir, (2002), Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Thèse de magister Université Mentouri Constantine.
- [7] E. L. Slejko, M. Dekker, (1985), Adsorption Technology; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Ed M. Dekker, New York.
- [8] I. Langmuir, (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9) 1361-1403
- [9] W. Weber, R.M. McGinley, L.E. Katz, (1991), Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water. Research*, 25, 499-528.
- [10] J. Arom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P.J. Germain, (2001), *African journal of Science and technology*, (2)1-7.
- [11] K.V. Kumar, S. Sivanesan, V. Ramamurthy (2005), Adsorption of malachite green onto Pithophora sp fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling, *Process Biochemistry*, 40 (8), 2865-2872.
- [12] I. M. Monarrez (2004), Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse doctorat, institue agronomique Paris - Grignon.

- [13] N.H. Salah, (2012), Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat à l'Université de Grenoble Alpes Français, p. 29, 31, 32.
- [14] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid. Int. Sci.*, 47 (3) 755-765.
- [15] E. Abdellahi, (2010), Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges.
- [16] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, et al., (2015), Adsorption of methylene blue by a high efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chemical Engineering Journal*, 259, 53–61.
- [17] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al., (2015) Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industrie*, 16–29
- [18] T. Emmanuel, (2005) Adsorption de Cs⁺ et Ni²⁺ des lanthanides sur une koalinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat à l'Université de Toulouse.

II.1. Introduction

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrant à la biodégradation [1]. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tel que le Rouge de Nylosane et le Jaune de Supranol. L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement.

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

II.2. Généralités sur les colorants

II.2.1. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support.

La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [2]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des

combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3]. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4].

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

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

II.2.2. Nature des colorants

Colorants, composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques, qui on la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

a) Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes son les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

➤ Les colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

➤ Les colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

b) Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

II.2.3. Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

II.2.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore. Il est à signaler que le colorant anthraquinoniques faisant objet de cette étude.

a) Colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antraquinone (Fig.II.1) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [5].

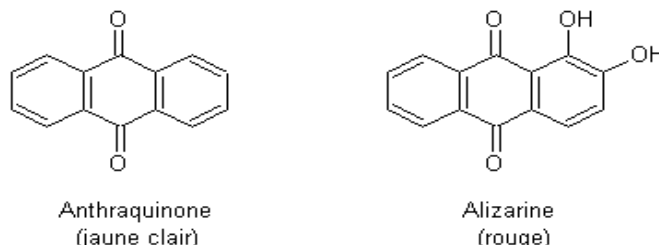


Figure II.1: Formule chimique de l'antraquinone.

b) Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté qui s'avère être stable comme colorants de textile [6]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [7].

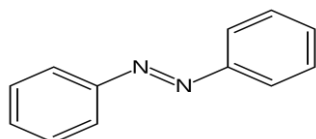


Figure II.2: Formule chimique de l'azoïque

c) Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [8, 9].

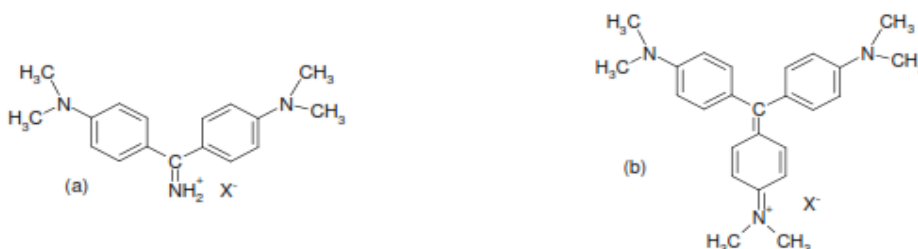


Figure II.3: Formule chimique de di- et triarylméthanés

d) colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [10]. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme

colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [11-12].

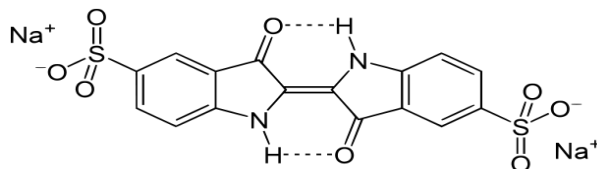


Figure II.4: Formule chimique du carmin d'indigo.

e) colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Fig.II.5), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10, 14].

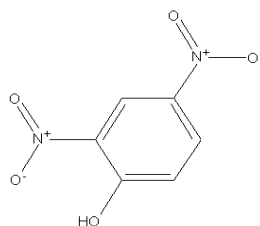


Figure II.5: Formule chimique du nitré

II.2.3.2. Classification tinctoriale

II.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

a) colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [13, 10].

b) colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [6, 10].

c) colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [10].

d) colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [13, 14, 15].

II.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [8, 16].

II.2.4. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [17] :

- ✿ pigments (industrie des matières plastiques) ;
- ✿ encre, papier (imprimerie) ;
- ✿ colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- ✿ pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- ✿ colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- ✿ colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- ✿ carburants et huiles (industrie automobile etc...) ;

- ✿ colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

II.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg. L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [18]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

II.3.1. Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure II.6).

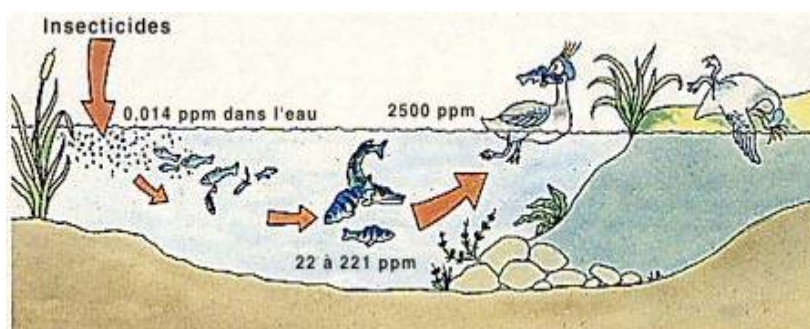


Figure II.6: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [19].

II.3.2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [20, 21]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [22].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL au dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1} 50. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc...[23]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [23]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple, on peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Fig.II.7) [25-26].

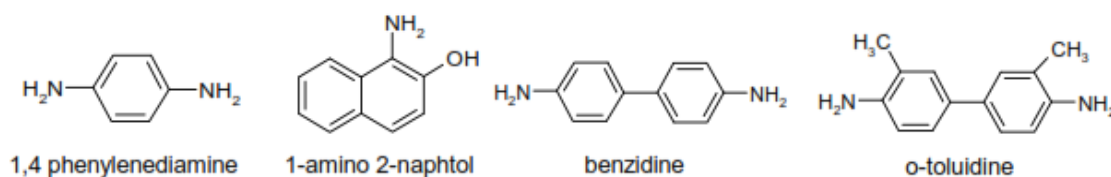


Figure II.7: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [27]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [28].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [29].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

II.4. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau II.2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Tableau II.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [30, 31].

<i>Classe de colorant</i>	<i>Fibre utilisée</i>	<i>Degré de fixation (%)</i>	<i>Pertes dans l'effluent (%)</i>
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Référence bibliographiques

- [1] C.Yongqian (2005) « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China,
- [2] J. Majault. Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, p161.
- [3] M. Capon, V. Courilleu V, C. Valette., (1999), Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique.
- [4] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L.Jiyan, (15-21 October 2000), 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome.
- [5] M. Hedaytullah, Les colorants synthétiques, Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [6] K. Winnacker, L.Kucgler, (1968), Chimie organique, 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, pp: 5-17.
- [7] J.Bandaro, (1999), Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalité ceylanaise.
- [8] M. R. Ghezzar, (2007), Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels, thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [9] M. Capon, V.Courilleau, C.Valte, (1999), Chimie des couleurs et des odeurs, Edition FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, 14-16.
- [10] E.Z. Guivarch, (2004), Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.
- [11] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the endoscopist can (and must), Acta Endosc., 31 (2) (2001) 125–130.
- [12] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology, Pharmacol. Rev., 43 (1991) 109–142.
- [13] R.Perrin, J.Pscharff, (1999), Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, pp : 661-679.

- [14] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, (1982), Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, 211-222.
- [15] J.D. Roberts, M.C. Chserio, (1977), Chimie organique moderne, Interdition, Paris.
- [16] F. Abdelmalk, (2003), Plasmachimie des colorants aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques, thèse de doctorat Université de Mostaganem.
- [17] J.Belegald., (1987) Les colorants et pigments Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications médicamenteuses et produits physiques 16082 à paris. Editions techniques, p5.
- [18] H. Zollinger, (1991), Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH.
- [19] P. Servais, (1999), La matière organique dans les milieux naturels. *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 49.
- [20] J.C. Greene, G.L. Baughman, (1996), Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.*, 28, 23-30.
- [21] L.W. Little, M.A. Chillingworth, (1974), In Reports on selected dyes and their effect, Editor :, *American Dye Manufacturers Institute*, New York.
- [22] A.E. Clarke, R. Anliker, (1980), Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, *Hutzinger, Editor, Springer-Verlag: Berlin*.
- [23] K. Specht, T. Platzek, (1995), Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, 91, 352-359.
- [24] M.A. Brown, S.C. DeVito, (1993), Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 23, 249-324.
- [25] K.T. Chung, G.E. Fluk, A.E. Andrews, (1981), Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.*, 42, 641-648.
- [26] H.S. Rosenkranz, G. Klopman, (1990), Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis*, 5, (2) 137-146.
- [27] R.A. Cartwright, (1983), Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.*, 49, 13-19.
- [28] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, (1992), Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.*, 277, 201-220.
- [29] R. Jung, D.Steinle, R.Anliker, (1992), A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.*, 30, 635-660.

- [30] P. Cooper, (1995), Color in Dye House Effluent, Society of Dyers and Colorists, *Alden Press, Oxford*.
- [31] C.O'Neill, F. R.Hawkes, D. L.Hawkes, N. D.Lourenço, H. M.Pinheiro, W.Delee, (1999), Colour in textile effluents - Sources measurements, discharge consents and simulation: a review, *Journal of Chemical Technology*, 74 (11) 1009–1018.

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du Bleu Bimacide et Rouge Bimacide et Bleu de méthylène par un déchet végétal.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale des colorants, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la cinétique de l'adsorbant du colorant (BB et RB et BM).

III.1. Préparation de l'adsorbant

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en vue de l'élimination de certains polluants organiques. Le biosorbant utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire.

La matière a été broyée et tamisée à un diamètre 0,14 mm puis lavée avec l'eau distillée. Puis on a séché dans l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Après séchage à l'étuve, les matériaux ont été broyés et tamisés à un diamètre <80 µm du fait qu'il présente une granulométrie la plus fine disponible au laboratoire. Finalement, la matière a été gardée dans un récipient hermétique.

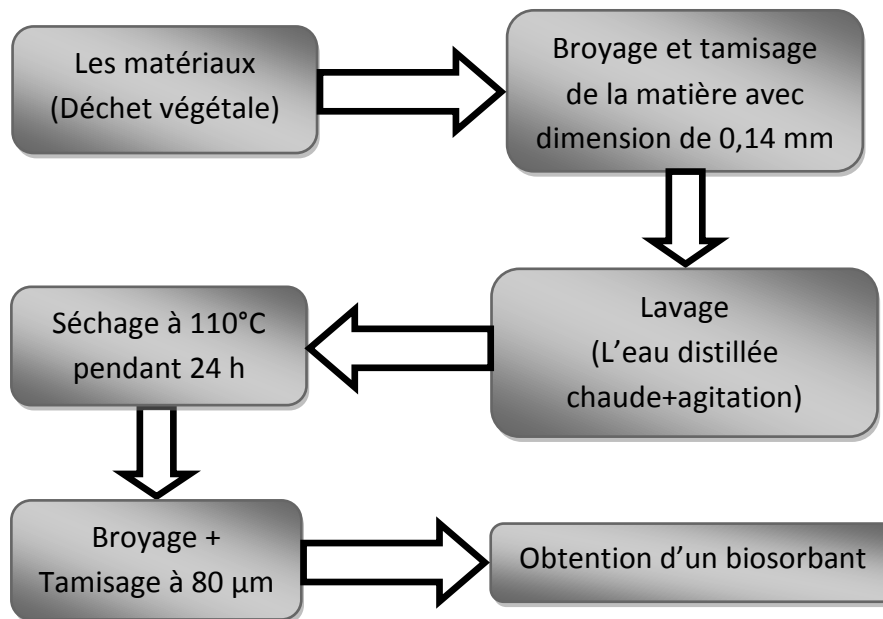


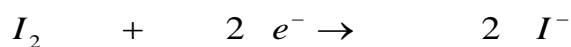
Figure III.1: Méthode de préparation d'un Biosorbant

III.2. Techniques de caractérisation

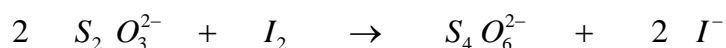
III.2.1. Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 N [1] a été déterminé par iodométrie.

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



Réactifs: solution d'iode (0,1 N); Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N) ; Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante; Acide chlorhydrique (5 %) ; Solution bichromate de potassium (0,1 N) ; Solution d'iodure de potassium (0,1 N).

Mode opératoire: pour déterminer l'indice d'iode de nos biosorbant nous avons suivi le protocole ci-dessous: Peser avec précision 0,2 gramme du biosorbant et l'introduire dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le biosorbant soit mouillé. Ensuite, placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, au début de l'ébullition on compte 30 seconde. Laisser refroidir, à puis ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant 30 secondes. Ensuite, nous le liquidons par papier Whatman N° 2. Prélever 50 ml de solution filtrante et placera dans un autre flacon d'erlenmeyer de 250 mL puis titrer avec la solution de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[(V_2 - V_1) \times N \times 126,93]}{m} \quad (III.2)$$

Où m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc (mL).

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption (mL).

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée (eq-g.L⁻¹).

La valeur de l'indice d'iode est regroupée dans le tableau III.2.

III.2.2. Indice de bleu de méthylène

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

Mode de travail

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

Ensuite, on mettre notre échantillons sur un agitateur pendent 30 min, puis centrifuger et le filtrat obtenu a été analysé par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale 620 nm.

III.2.3. Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,2 g de matériau étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant

une heure puis filtré et analysé. L'isotherme de Langmuir, peut être utilisée pour calculer la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

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

Avec :

S_{BM} : surface spécifique ($m^2.g^{-1}$).

b : capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$) (obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir).

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).

M_m : masse molaire du bleu de méthylène hydraté ($319,86 \text{ g.mol}^{-1}$).

III.2.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

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

Protocole expérimental : un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_f (final) est mesuré. On trace le pH_f (final) en fonction du pH_i (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH_f = pH_i$ est le pH_{PCZ} du biosorbant.

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau III.1 et III.2 et la Figure III.2.

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

pH_i	3,4	4	6,1	7	8,03	10	11
pH_f	5,5	5,7	6,3	5,6	6,28	6,4	6,8

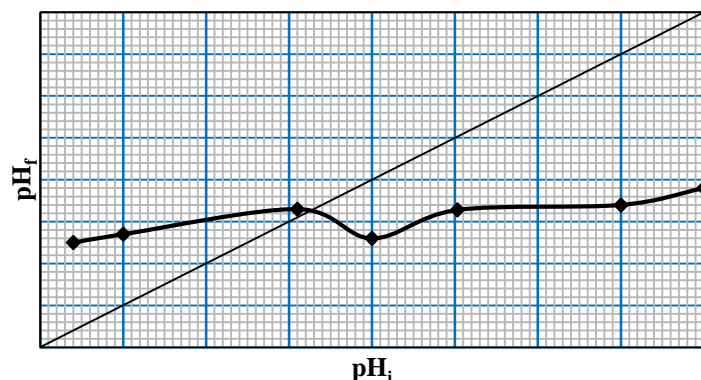


Figure III.2: Détermination de pH_{PZC} du Biosorbant.

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

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

Tableau III.2: Résultats de l'indice d'iode et BM, surface accessible et pH_{ZPC} de biosorbant étudié.

<i>Indice d'iode</i> ($mg.g^{-1}$)	<i>Indice de BM</i> ($mg.g^{-1}$)	<i>Surface accessible au BM</i> ($m^2.g^{-1}$)	pH_{ZPC}
425,2	119,5	640,2	6,25

Le test de caractérisation à l'indice d'iode (tableau III.2), montrent une microporosité impotente ($425,2 mg.g^{-1}$). L'indice de BM et la surface accessible au BM cités dans le tableau III.2 indiquent que le biosorbant a une mésoprosité importante.

III.2.5. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en œuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, et $NaOC_2H_5$ [1].

Les adsorbants ont été réduits sous forme de poudre, puis mis en contact avec l'une des quatre bases suivantes : $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, $NaOC_2H_5$. Après filtration de la suspension, on

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

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

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

Le tableau ci-dessous résume les valeurs de méthode de Boehm

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

Carboxyliques (meq·g·g ⁻¹)	Laconiques (meq·g·g ⁻¹)	Phénoliques (meq·g·g ⁻¹)	Acides (meq·g·g ⁻¹)	Basiques (meq·g·g ⁻¹)
0,952	0,068	1,769	2,789	1,247

III.3. Application à l'adsorption

III.3.1. Choix de molécules étudié

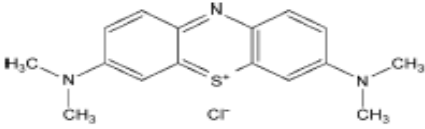
Notre choix s'est porté sur trois colorants de textile qui est le Bleu Méthylène et le Bleu Bimacide et le Rouge Bimacide.

➤ Bleu et Rouge Bimacide

La structure chimique du bleu et Rouge Bimacide sont présentées sur les Figures III.3 (a) et (b).

Le bleu Bimacide c'est un colorant de type anthraquinone, et résistant à la biodégradation. Les colorants anthraquinoniques sont caractérisés par un chromophore (liaison C=O) et représentent la deuxième classe des colorants utilisés dans l'industrie après les colorants azoïques [3].

Tableau III.4: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

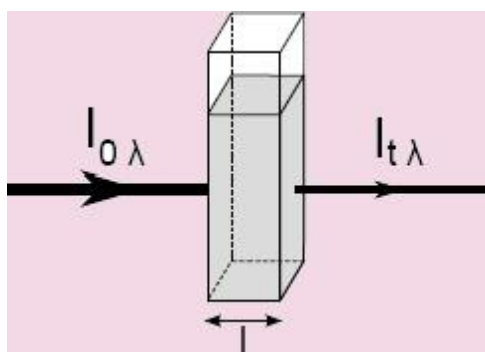
<i>Bleu de Méthylène (BM)</i>	
<i>Structure Chimique</i>	
<i>Formule Chimique</i>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<i>Poids moléculaire</i>	319,86 g.mol ⁻¹
<i>Type</i>	Colorant Basique
<i>Solubilité</i>	Soluble dans l'eau (35,5 g.L ⁻¹)

III.4. Principe de la spectrophotométrie UV /Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de *Beer-Lambert* [15].

➤ Loi de Beer-Lambert

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



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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon_\lambda \times l \times C = k \times C \quad (III.3)$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé (mg.L⁻¹).

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

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

ℓ : épaisseur de la cuve (dm).

III.5. Adsorption des colorants (BM, BB et RB) sur un biosorbant

III.5.1. Préparation des solutions de colorants (BM, BB et RB)

Pour préparé le (Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide) en utilisant la matière de colorants poudre et L'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé les solutions mères à une concentration de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour chaque colorant.

Pour cela, on a fait dissoudre 1000 mg de chaque colorant dans 1L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Les solutions fille ont été préparées à partir d'une solution mère.

III.5.2. Courbes d'étalonnage

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) de chaque colorant sont 665, 609 et 504 nm respectivement.

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante a partir d'une solution mère de concentration $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour chaque colorant.

Le résultat obtenu de la courbe d'étalonnage pour les trois colorants sont représentés dans les tableaux III.5 - III.6 et la figure III.4.

Tableau III.5: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM.

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

Tableau III.6: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BB et RB.

$C \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2	4	6	8	10	12	15	20	30
$Abs \text{ (BB)}$	0,035	0,068	0,097	0,128	0,16	0,191	0,234	0,324	0,475
$Abs \text{ (RB)}$	0,047	0,072	0,133	0,178	0,221	0,27	0,313	0,419	0,663

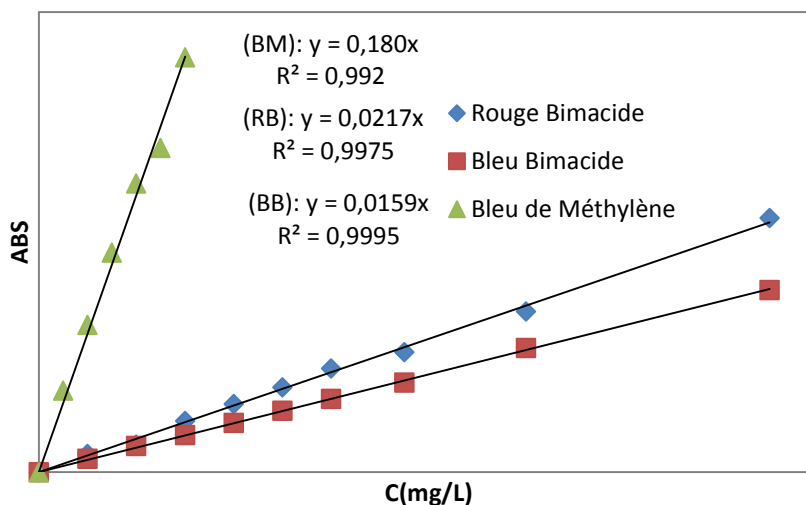


Figure III.4: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.4. La régression linéaire a été donnée pour Bleu Méthylène, $Abs = 0,180 * C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,992$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire.

La régression linéaire a été donnée pour Bleu Bimacide, $Abs = 0,0159 * C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9995$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire.

En ce qui concerne le Rouge Bimacide, nous avons procédé aussi par dilution de la solution mère I (SMI) de concentration 1000 mg.L^{-1} . Nous avons pris des concentrations à partir de 2 jusqu'à 30 mg.L^{-1} . La régression linéaire a donné l'équation $Abs = 0,0217 * C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9975$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

Ces équations sont utilisées pour calculer les concentrations des solutions données.

III.5.3. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption des trois colorants

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

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB), nous avons préparé deux solution fille de concentration 30 mg.L^{-1} et 50 mg.L^{-1} et est suivi par la procédure suivante :

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

- ✓ L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 15 à 240 minute, puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7 et représentés graphiquement sur les figures (III.5 - III.7).

Tableau III.7: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption.

<i>Adsorbat</i>	<i>Bleu de Méthylène</i>								
<i>Temps (min)</i>	15	30	45	60	90	120	150	180	240
<i>% d'élimination (30 mg.L⁻¹)</i>	97,6	98,2	98,4	98,3	98,4	98,4	98,2	97,9	96,1
<i>% d'élimination (50 mg.L⁻¹)</i>	96,4	97,5	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,8	97,7
<i>Adsorbat</i>	<i>Bleu Bimacide</i>								
<i>% d'élimination (30 mg.L⁻¹)</i>	53,0	60,6	70,6	73	72,7	71,3	68,3	70,6	71,5
<i>% d'élimination (50 mg.L⁻¹)</i>	96,4	97,5	97,6	97,6	97,6	97,6	97,6	97,8	97,7
<i>Adsorbat</i>	<i>Rouge Bimacide</i>								
<i>% d'élimination (30 mg.L⁻¹)</i>	64,1	65,0	68,8	77,6	74,0	76,8	70,8	73,9	97,7
<i>% d'élimination (50 mg.L⁻¹)</i>	67,8	73,2	77,1	76,2	75,5	74,3	74,7	75,2	

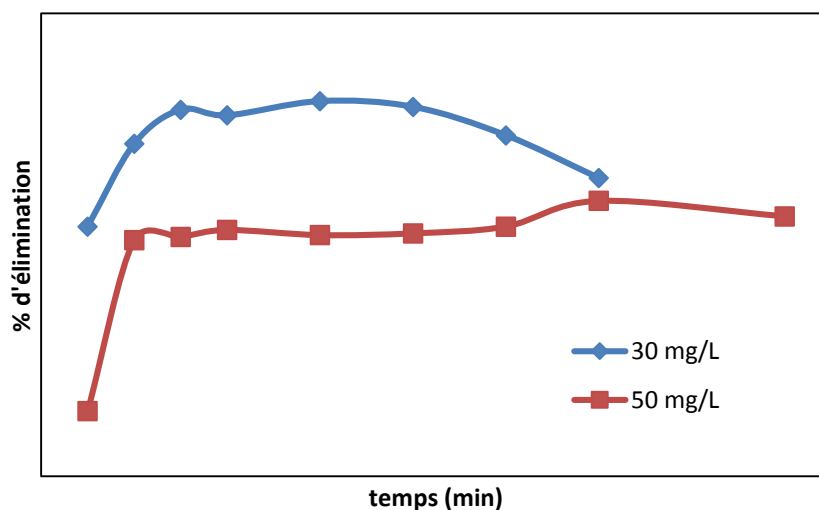


Figure III.5: Taux d'élimination de Bleu du Méthylène en fonction du temps

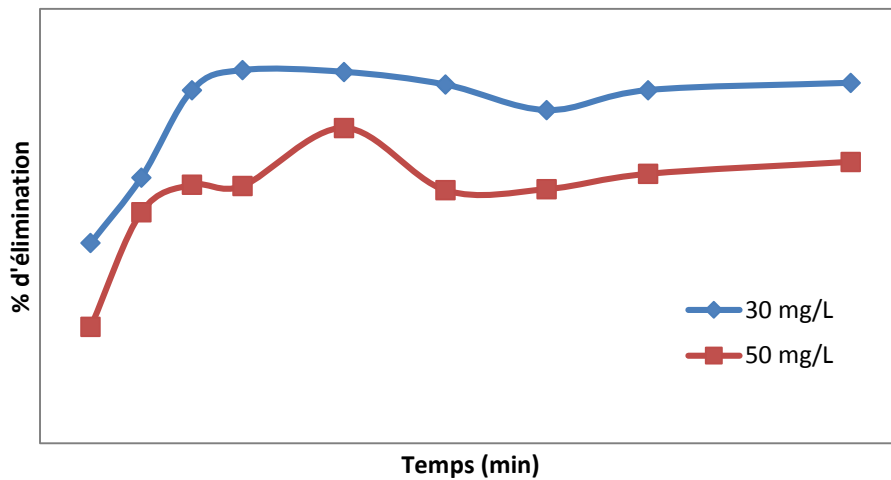


Figure III.6 : Taux d'élimination de Bleu Bimacide en fonction du temps

Les figures III.5, III.6 et III.7 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption du BM, le BB, et le RB. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le biosorbant et l'adsorbat présente dans la solution aqueuse.

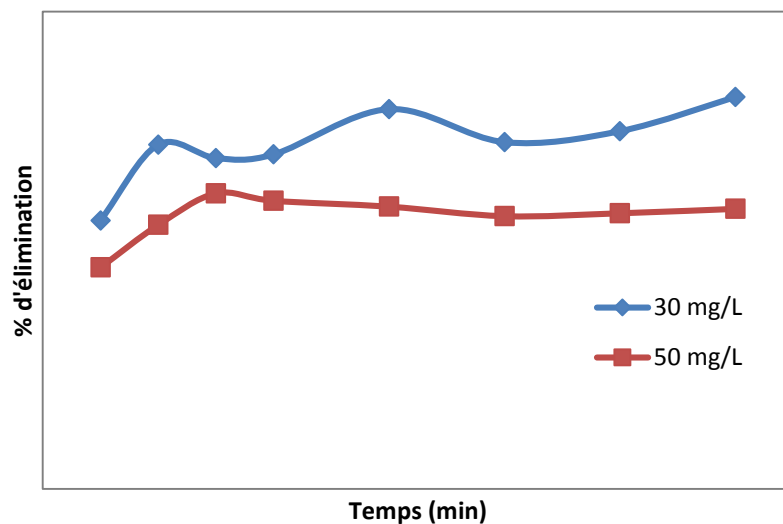


Figure III.7: Taux d'élimination de Rouge Bimacide en fonction du temps

Tableau III.8: Temps d'équilibre pour l'adsorption des trois colorants.

<i>Adsorbat</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>
<i>Temps d'équilibre (min)</i>	60	90	90

On constate que d'après le tableau (III.8) les taux d'élimination du Bleu de Méthylène (BM), Bleu Bimacide (BB) et le Rouge Bimacide (RB) par le biosorbant augmente avec le temps pour les deux concentrations choisies jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation au bout de 60 min pour le BM et 90 min pour le BB et VM et RB.

III.5.4. L'effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

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

Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue (100 mg.L⁻¹ pour BM et 50 mg.L⁻¹ pour le BB et RB) a été mélangé et agité respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 et 0,4 g de biosorbant étudié pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats de la dose de l'adsorbant sont regroupés dans le tableau III.9 et représentés graphiquement sur le figure III.8.

Tableau III.9: Effet de la dose sur l'adsorption du BM, BB et RB.

<i>Dose (g.L⁻¹)</i>	2	4	6	8	10	12	14	16
<i>Bleu de Méthylène (C₀=100 mg.L⁻¹)</i>								
<i>C_e (mg.L⁻¹)</i>	8	3,6	2,4	1,6	1,3	1,4	1,3	/
<i>%</i>	92	96,4	97,6	98,4	98,7	9,6	98,7	/
<i>Bleu Bimacide (C₀=50 mg.L⁻¹)</i>								
<i>C_e (mg.L⁻¹)</i>	37,3	16,9	14,3	11,3	11,5	10,6	9,6	10,0
<i>%</i>	24,5	66,3	71,3	77,3	77,0	78,7	80,9	80,0
<i>Rouge Bimacide (C₀=50 mg.L⁻¹)</i>								
<i>C_e (mg.L⁻¹)</i>	22,4	12,3	9,3	10,2	10,7	10,6	9,9	12,7
<i>%</i>	55,3	75,5	81,5	79,6	78,5	78,8	80,8	74,7

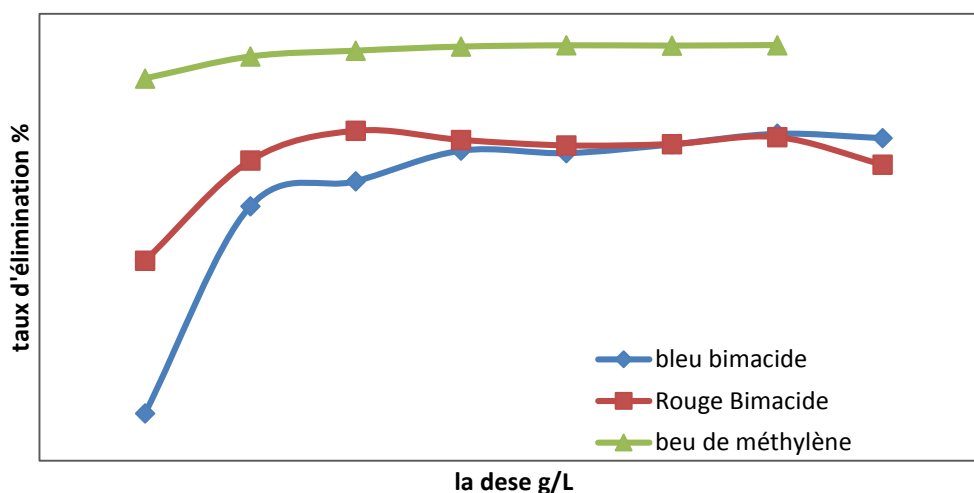


Figure.III.8 : Taux d'élimination du Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide

La Figure III.8 montre qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbant et que l'adsorption est maximale pour une dose d'adsorbant de 8 g.L^{-1} pour les trois colorants. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour toutes les expériences d'adsorption.

Tableau III.10: Valeurs des doses pour l'adsorption des colorants par un biosorbant.

<i>Adsorbant</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>
<i>Dose (g.L⁻¹)</i>	8		

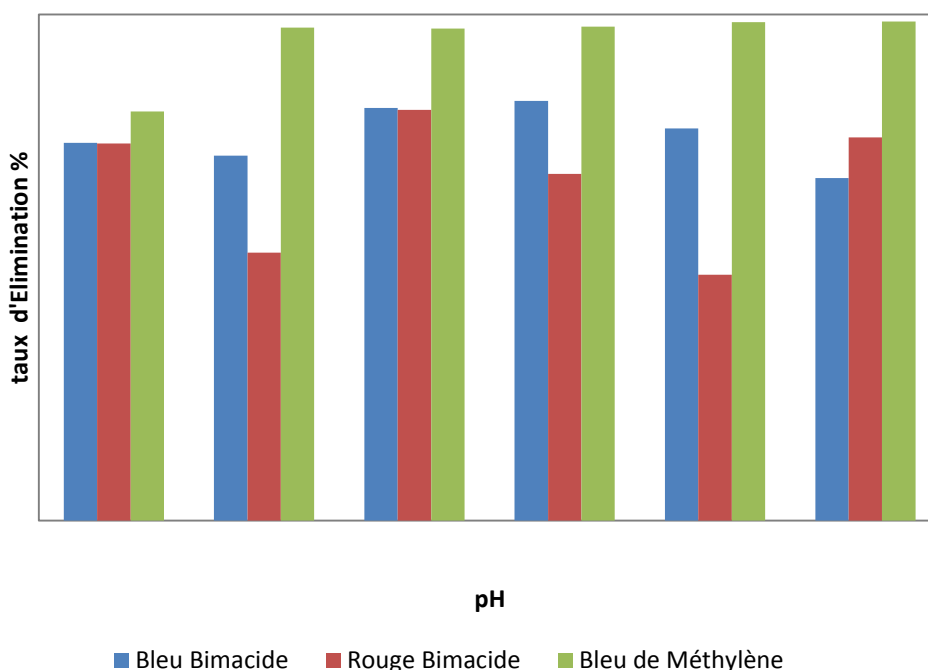
III.5.5. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption [16, 17]. Beaucoup d'études [18] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH (2 à 11) sur l'adsorption de chaque colorant pour une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} (BM) et 50 mg.L^{-1} (BB et RB) et un rapport de 8 g.L^{-1} de biosorbant en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées pour chaque colorant.

Tableau III.1.1: Effet de pH sur l'adsorption (BM, BB et RB).

pH	2,31	4,25	5,12	6,45	9,43	11
Bleu de Méthylène ($C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$)						
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	19,2	2,6	2,8	2,4	1,6	1,4
Taux d'élimination (%)	80,8	97,4	97,2	97,6	98,4	98,6
Bleu Bimacide ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$)						
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	12,7	14,0	9,2	8,6	11,3	16,2
Taux d'élimination (%)	74,6	72,1	81,5	82,9	77,5	67,7
Rouge Bimacide ($C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$)						
$C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	12,8	23,5	9,4	15,8	25,7	12,2
Taux d'élimination (%)	74,5	52,9	81,1	68,5	48,6	75,7

**Figure III.9:** Taux d'élimination en fonction de pH pour les trois colorants

Les résultats d'adsorption sont résumés dans le tableau (III.11) et représentés graphiquement par la figure (III.9). On peut observer sur cette figure que le meilleur taux d'élimination sont obtenu à $\text{pH} = 11$; 6,45 et 5,12 pour le BM, BB et RB respectivement.

On pourrait expliquer ce phénomène par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés

négalement augmente et ceux chargés positivement diminuent. Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalin est due à la présence d'un excès d'ions hydroxydes, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [19, 20] comme c'est le cas avec le biosorbant.

L'adsorption des cations est favorisée à $pH > pH_{PCZ}$; l'adsorption des anions est favorisée à $pH < pH_{PCZ}$. Dans ces conditions l'adsorption du colorant anionique est soutenue par un environnement acide [21].

Tableau III.12: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des colorants par un biosorbant étudié

<i>Adsorbat</i>	<i>BM</i>	<i>BB</i>	<i>RB</i>
<i>pH</i>	11	6,45	5,12

III.5.6. Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène et Bleu Bimacide et Rouge Bimacide

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

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

On fait cette expérience avec les trois colorants (Bleu Méthylène; Bleu Bimacide et Rouge Bimacide).

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

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

Ou :

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

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

m : masse d'adsorbat (g) ;

V : volume d'adsorbat (mL) ;

1000 : coefficient de conversion.

Les valeurs de cette étude sont récapitulées dans le tableau III.12 et représentées graphiquement sur les figures III.10 - III.13.

Tableau III.12 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB) sur le Biosorbant.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Bleu de Méthylène		C_0 (mg.L ⁻¹)	Bleu Bimacide		Rouge Bimacide	
	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.L ⁻¹)		C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.L ⁻¹)
100	0,6	12,4	50	8,6	5,2	9,4	5,1
200	0,6	24,9	75	14,7	7,5	10,1	8,1
300	1,4	37,3	100	17,7	10,3	16,5	10,4
400	1,6	49,8	125	29,1	12,0	17,0	13,5
500	1,5	62,3	150	38,0	14,0	21,9	16,0
600	1,8	74,8	175	49,2	15,7	32,9	17,8
700	2,0	87,3	200	61,3	17,3	43,0	19,6
800	2,6	99,7	225	69,5	19,4	57,6	20,9
900	2,7	112,2	250	94,3	19,5	72,0	22,2
1000	2,8	124,7	300	125,8	21,8	106,6	24,2
1200	4,3	149,5	325	143,7	22,7	/	/
1400	10,7	173,7	350	163,5	23,3	146,9	25,4
1600	13,8	198,3	375	184,0	23,9	/	/
1800	17,9	222,8	400	/	/	183,2	27,1
2000	24,7	246,9	450	/	/	221,8	28,5
2200	40,1	270,0	500	289,3	26,3	258,6	30,2
2400	82,5	289,7	/	/	/	/	/
2600	221,2	297,3	/	/	/	/	/
2800	493,4	288,3	/	/	/	/	/
3200	911,4	286,1	/	/	/	/	/

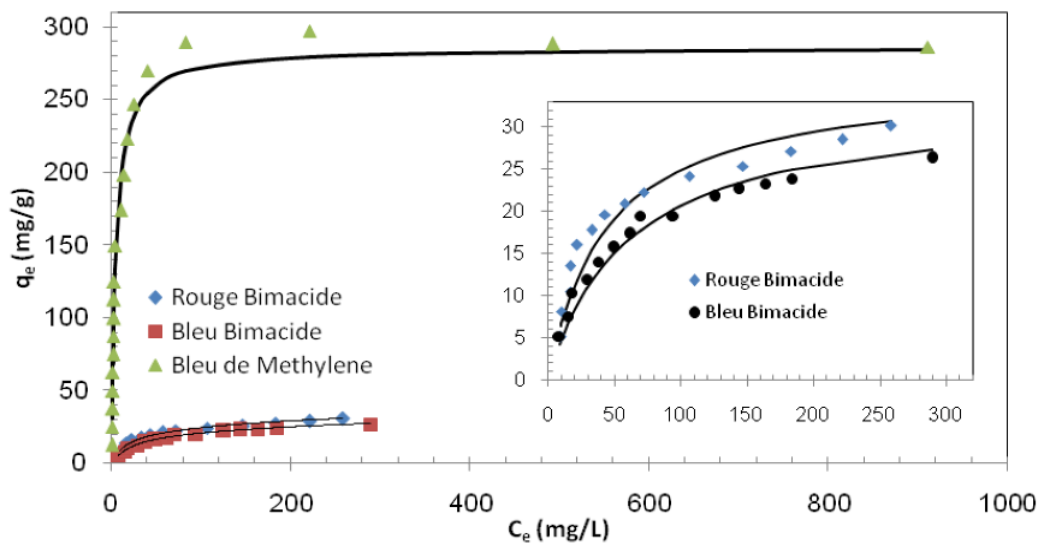


Figure III.10: Isotherme d'adsorption de trois colorants (BM, BB et RB)

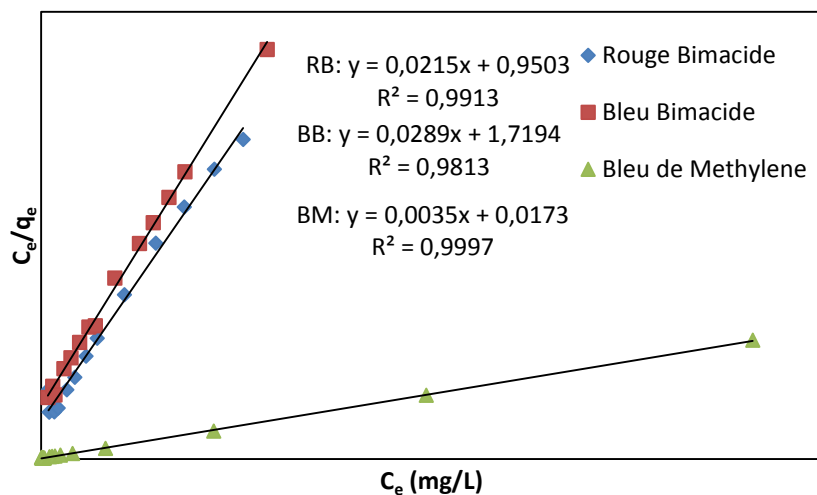


Figure III.11: Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB)

D'après la figure III.11, nous observons qu'à partir des isothermes d'adsorption du BM, le BB et le RB sur un biosorbant, la quantité des polluants augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche. L'isotherme obtenu est de type L d'après la classification de Giles [22].

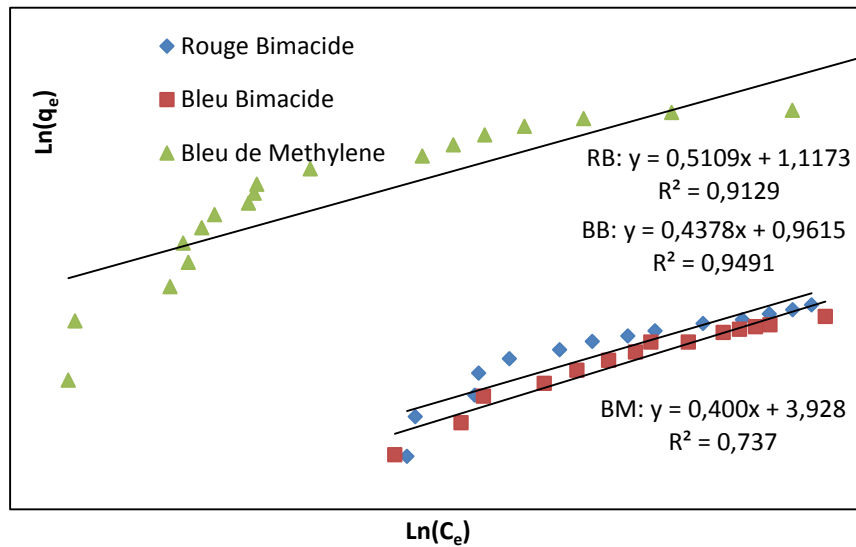


Figure III.12: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB)

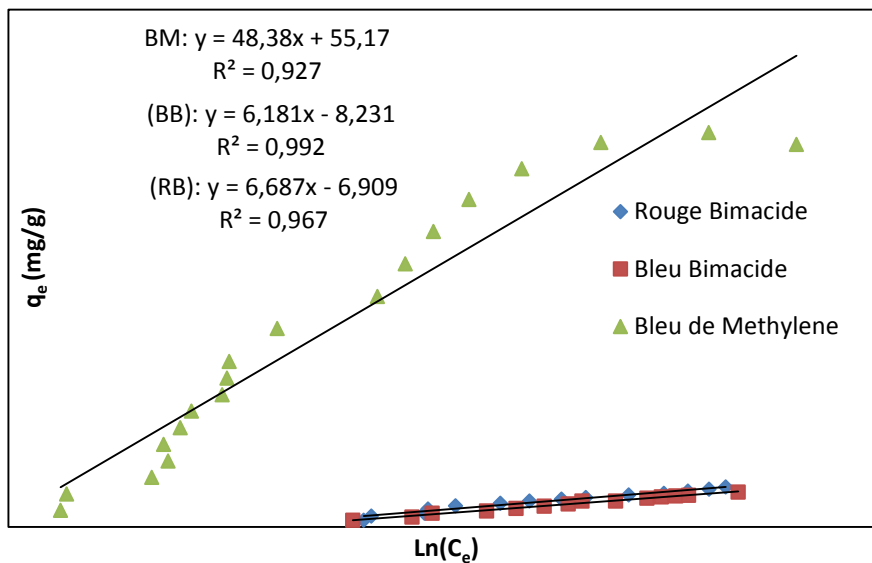


Figure III.13: Application du modèle de Temkin pour l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB)

La linéarité de droite de la figure III.11 avec un coefficient de régression $R^2=0,9997$ pour le Bleu Méthylène et $R^2=0,9813$ pour le Bleu Bimacide et $R^2=0,9913$ pour le Rouge Bimacide

montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir pour chaque couleur des couleurs étudiées.

Tableau III.13: Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption des trois colorants (Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide) sur un biosorbant.

Modèle Adsorbant	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$b(\text{mg.g}^{-1})$	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	B_T	K_T	R^2
RB	46,51	0,0226	0,9913	0,5109	3,057	0,9129	6,687	0,3559	0,967
BB	34,60	0,0168	0,9813	0,4378	2,616	0,9491	6,181	0,2640	0,992
BM	285,7	0,2023	0,9997	0,400	50,805	0,737	48,38	3,1279	0,927

Le tableau III.13 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes coefficients de corrélation et confirme que ce système est bien décrit par le modèle de Langmuir pour les trois colorants avec une capacité maximale d'adsorption est de 285,7 mg.g^{-1} pour le Bleu Méthylène, de 34,60 mg.g^{-1} pour le Bleu Bimacide et de 46,51 mg.g^{-1} pour le Rouge Bimacide.

L'application du modèle de Temkin pour les résultats expérimentales obtenus en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ donne un bon ajustement linéaire avec des coefficients de corrélation R^2 entre 0,92 et 0,99, les constantes de Temkin K_T qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante B_T liée à la chaleur d'adsorption sont calculées à partir du tracé q_e en fonction $\ln(C_e)$ d'après les résultats reportés dans le tableau III.13 l'adsorption est considérée chimisorption. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature [23].

III.5.7. Cinétique d'adsorption des trois colorants (Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide)

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

Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption pour les trois colorants avec une concentration initiale de 30 mg.L^{-1} en contact avec une masse de 0,1 g de Biosorbant pour le Bleu Méthylène, le Bleu Bimacide et Rouge Bimacide.

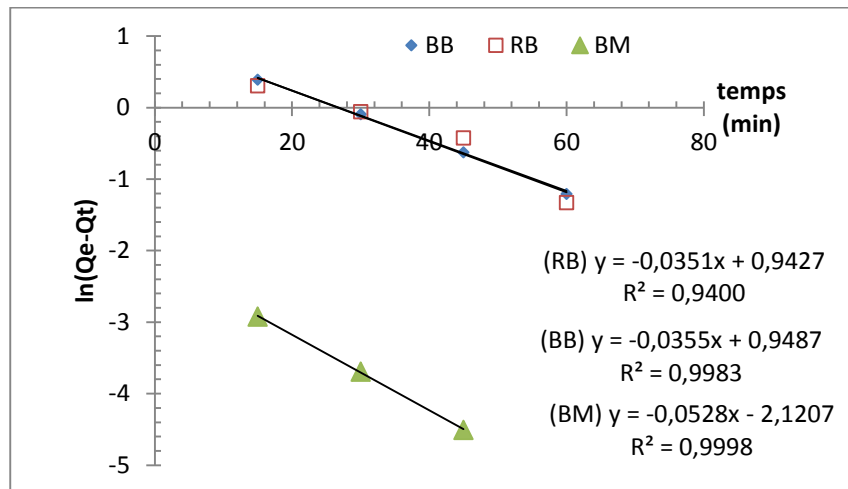


Figure III.14: Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.

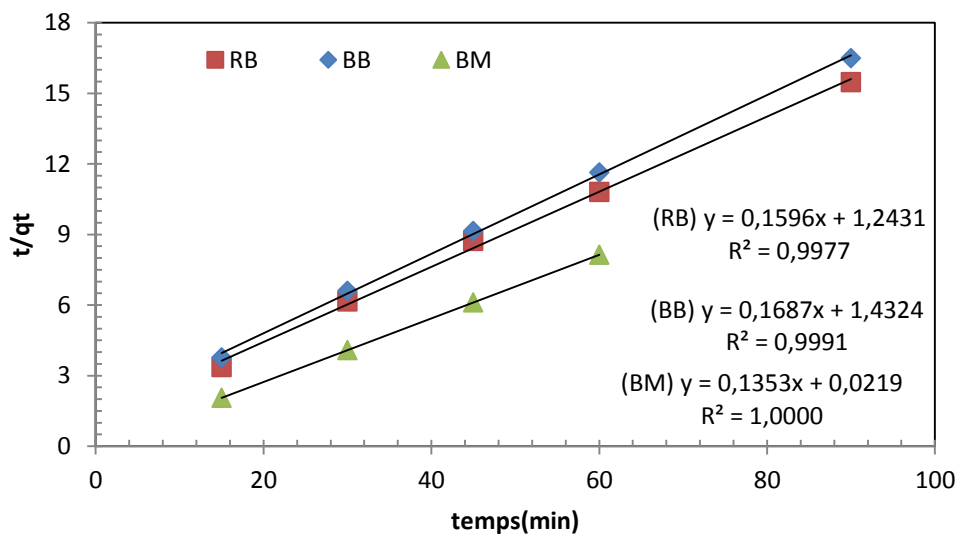


Figure III.15: Modèle de la cinétique selon le pseudo-second.

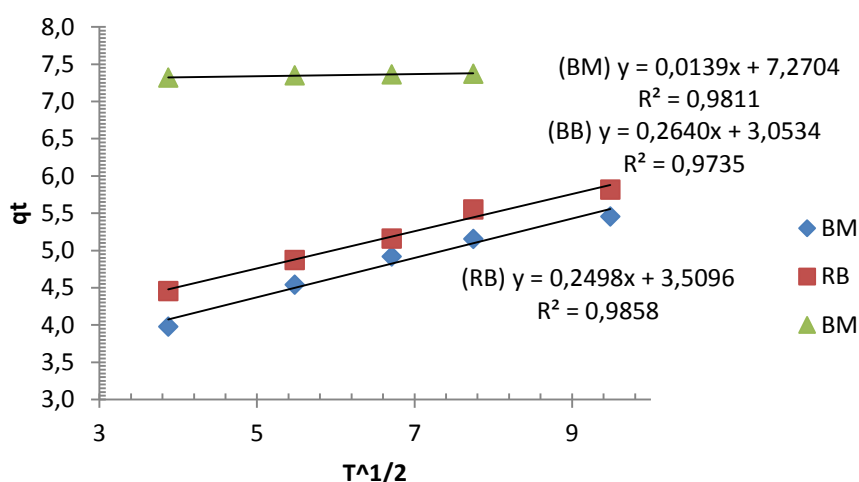


Figure III.16: Modèle de la cinétique selon la diffusion intra particule.

Tableau III.14: Paramètre cinétiques d'adsorption du Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide

Colorant	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre			Diffusion intra particule		
	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	$q_{e1(cal)}$ (mg/g)	k_1 min ⁻¹	R^2	$q_{e2(cal)}$ (mg/g)	k_2 g/mgmin	R^2	k_{id} mg/gmin ^{0,5}	C	R^2
BM	7,375	0,120	0,0528	0,9998	7,391	0,8359	1,0000	0,0139	7,2704	0,9811
BB	5,456	2,582	0,0355	0,9983	5,928	0,0199	0,9991	0,2498	3,5096	0,9858
RB	5,818	2,567	0,0351	0,9400	6,266	0,0205	0,9977	0,2640	3,0534	0,9735

D'après ces résultats nous remarquerons que, l'adsorption des trois colorants par notre Biosorbant prend la cinétique d'adsorption pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation sont supérieure à 0,997 pour les trois colorants (Bleu Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide) et une capacité expérimentale est très proche a celle déterminée expérimentalement implique que tous cela justifient encore que les cinétiques d'adsorption de BM, BB et RB utilisés par un biosorbant est de cet ordre.

Les résultats de la cinétique d'adsorption des dans certains travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente parfaitement les données expérimentales dans beaucoup de cas [24]. Les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des celles calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le

mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [25].

Les valeurs de la constante de diffusion externe k_{id} , ainsi que celles de R^2 sont données sur le tableau III.14. À partir de cette figure, il est aisé de voir que la diffusion intra particulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption pour les trois colorants sur le biosorbant. La réaction chimique de surface, qui commence dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux s'alignent au pseudo-second ordre avec de très hauts coefficients de régression R^2 , indique que l'étape la plus influente dans l'adsorption du colorant sur le biosorbant reste le processus de diffusion intra particulaire, puisqu'il peut être considéré comme étape limitative qui contrôle le taux de transfert du colorant à chaque instant t .

III.5.8. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption des trois colorants (Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide)

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption à été étudiée soigneusement, pour étudier l'effet de la température sur d'adsorption des colorants par les bentonites étudiées, Nous avons choisi les températures suivantes : 25, 30, 35, 40 °C.

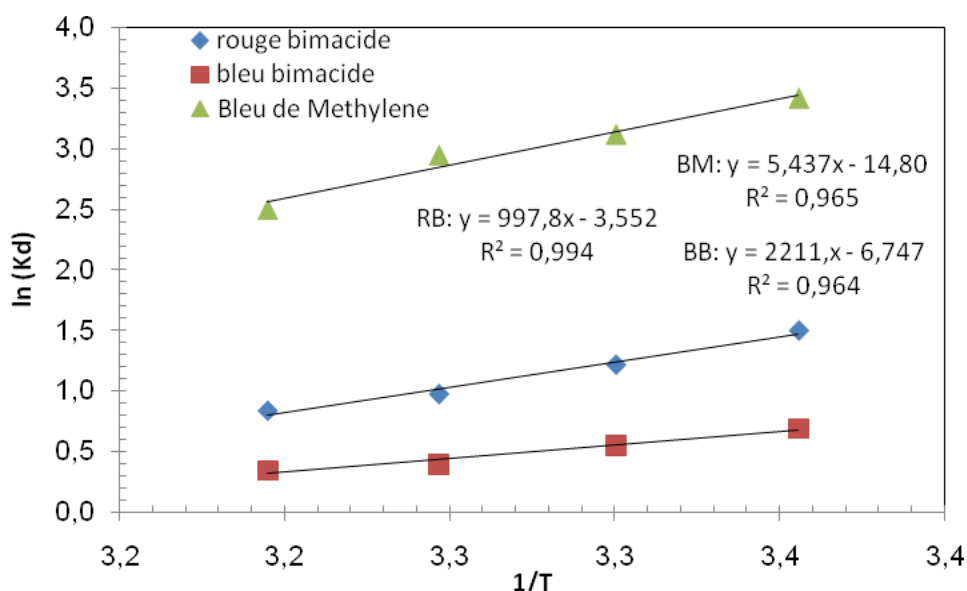


Figure III.17 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide par un Biosorbant (100 mg.L^{-1}).

Tableau III.15: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des trois colorants (BM, BB et RB) par un Biosorbant.

<i>Bleu de méthylène (100 mg.L⁻¹)</i>							
<i>T</i> (K)	<i>C_e</i> (mg.L ⁻¹)	<i>q_e</i> (mg.g ⁻¹)	<i>K_d</i>	ΔG (kj.mol ⁻¹)	ΔH (kj.mol ⁻¹)	ΔS (kj.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	<i>R</i> ²
298	3,18	12,10	30,46	-8460,62			
303	4,24	11,97	22,61	-7851,65			
308	4,98	11,88	19,07	-7545,20	-0,0452	-123,0	0,965
313	7,59	11,55	12,18	-6502,57			
<i>Bleu Bimacide (100 mg.L⁻¹)</i>							
298	33,46	8,32	1,99	-1702,49			
303	36,60	7,92	1,73	-1382,98			
308	40,31	7,46	1,48	-1004,29	-18,37	-56,07	0,964
313	41,45	7,32	1,41	-898,75			
<i>Rouge Bimacide (100 mg.L⁻¹)</i>							
298	18,25	10,22	4,48	-3713,52			
303	22,81	9,65	3,38	-3069,38			
308	27,37	9,08	2,65	-2497,45	-8,29	-29,52	0,994
313	30,18	8,73	2,31	-2181,06			

La figure III.17 et le tableau III.15 construisent les résultats obtenus pour les trois colorants (Bleu de Méthylène, Bleu Bimacide et Rouge Bimacide) sur le Biosorbant, et ce dernier nous montre que l'augmentation de la température a provoqué une diminution de la capacité d'adsorption pour les trois colorants. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [26]. L'évolution de $\ln(k_d)$ en fonction de $(1/T)$ (figure III.17) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

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

REFERENCES

- [1] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, (2012) The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 8074–8082.
- [2] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, (2006) Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue, *Thieme*.
- [3] N. SAÏM, (2016), Traitement des liquides toxiques en écoulement film par GLIDARC, thèse doctorat à Université de Mostaganem.
- [4] J. Cenens, R. A. Schoonheydt, (1988) Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension, *Clays and Clay Minerals*, 36 214-224.
- [5] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, (2000) The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds, *Mutation Research /Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 465, 11–26.
- [6] EPA, , may (1998) Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103–33–3.
- [7] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, (2003) Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leuco malachite Green, *Chemical Research in Toxicology*, 16, 285–294.
- [8] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, (1981) Biodegradability of Azo and Triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *Journal of The Society of Dyers and Colourists*, 97, 166–169.
- [9] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, (1982) A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98, 101–243.
- [10] J. A. Bumpus, B. J. Brock, (1988) Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 1143–1150.
- [11] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, (1998) Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 185–191.
- [12] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, (1978) Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 58, 269–276.

- [13] S. Attouti, (2013) Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, *Thèse doctorat université de Mostaganem* .
- [14] P. Barriot, V.Danel, (1999)Intoxications aiguës en réanimation, *Groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition*.
- [15] G.W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, NY: *MacGraw-Hill*.,(1975).
- [16] W. R. Roy, I. G. Krapae, Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials, *J. Environ. Qual.*, 23 (1994)549-556.
- [17] J. P. Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kettrup, Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pon (Southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH, *Water Res.*, 32 (1998) 1662-1672.
- [18] M. Dai, The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution: I. The Adsorption of Cationic Dyes: Methyl Green and Methyl Violet, *J. Colloid Interface Science*, 164 (1994) 223-228.
- [19] A. Khenifi, Z. Boubberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z.Derriche, Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158.
- [20] Z. Boubberka, A. Khenifi, N. Benderdouche, Z. Zoubir, Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 378-385.
- [21] S.Ozcan, A. Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 39-46.
- [22] Giles, C.H, Smith, D, Huitson, A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3), (1974) 755-765.
- [23] Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin- based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*.53 (1), (2007), 97–110.
- [24] Azam T. Mohd Din, B.H. Hameed, Abdul L. Ahmad. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1522–1529.
- [25] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [26] Djamel Belaid, K., Kacha, S., Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*. 24 (2) (2011) 131.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous avons mis en œuvre ce travail dans un Laboratoire de la faculté des sciences et technologie à l'université de Mostaganem SEA2M.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité de biosorbant pour éliminer trois colorants le bleu de méthylène, le Bleu Bimacide et le Rouge Bimacide en milieu aqueux. Le matériau a été caractérisé par la détermination de l'indice d'iode qui est un paramètre important pour juger la microporosité, le pH_{PCZ} , la méthode de Boehm pour identifier les groupements fonctionnels, et la détermination de la surface mésoporeuse par l'isotherme de Langmuir. La valeur d'indice d'iode obtenu est $425,2 \text{ mg.g}^{-1}$, indiquant ainsi la microporosité de biosorbant est important. La surface accessible déterminée montre que le biosorbant étudié à une surface mésoporeuse est importante avec une valeur de $640,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et l'indice du bleu de méthylène est $119,5 \text{ mg/g}$.

L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du colorant et la température a été examinée.

L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption, situé à 60 min pour le BM et 90 min pour le BB et RB. Le rapport de l'adsorbant/adsorbat est de 8 g.L^{-1} pour les trois colorants. Les pH optimales pour l'obtention d'un meilleur taux d'élimination sont 11 pour le BM, 6,45 pour le BB et 5,12 pour le RB.

Les isothermes expérimentales mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption avec des quantités adsorbées maximales de $285,7 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le BM, $34,6 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le BB et $46,5 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le RB. Elles sont généralement de type L pour les trois colorants et qui se traduit par une adsorption en monocouche avec la présence de sites d'adsorption énergétiquement homogènes.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

Conclusion générale

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que les réactions d'adsorption sont spontanées et exothermiques pour les trois colorants.

De cette étude, nous pouvons conclure que le Biosorbant est efficace pour éliminer les colorants avec une microporosité et mésoporosité importante.