



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Adsorption d'un colorant basique, violet de méthyle 2B, en solution aqueuse par un déchet végétal

Présenté par

- 1- HAMANI Rafia.
- 2- SABEUR Fatima.

Soutenu le 13/07/ 2021 devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------|--------------|-------------|--------------------------|
| Présidente : | A. BENTOUAMI | Professeure | Université de Mostaganem |
| Examinatrice : | N. BOUBEGRA | MCA | Université de Mostaganem |
| Examinateur : | A. BELHAINE | MCB | Université de Mostaganem |
| Examinatrice : | M. KHELLADI | MAA | Université de Mostaganem |
| Encadrante | Z. BAHNES | MCB | ENS de Mostaganem |

Table des matières

| | |
|--|--------------------------------------|
| Table des matières | i |
| Liste des figures..... | iii |
| Liste tableaux | iv |
| REMERCIEMENTS..... | Erreur ! Signet non défini. v |
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I Les colorants textiles | 3 |
| I.1.Généralité | 3 |
| I.2. Définition des colorants | 3 |
| I.3. Classification standard des colorants | 4 |
| I.3.1.Classification Chimique | 4 |
| I.3.2. Classification tinctoriale | 5 |
| I.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau..... | 6 |
| I.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau..... | 6 |
| I.4.Utilisation des colorants..... | 7 |
| I.5. Toxicité des colorants | 7 |
| I.5.1. Impact sur la santé humaine..... | 7 |
| I.5.2.Impact environnemental..... | 8 |
| I.6. Méthodes de traitements des colorants | 8 |
| I.6.1.Méthodes chimiques | 8 |
| I.6.1.1.Les procédés d'oxydation classique..... | 8 |
| I.6.1.2.Les procédés d'oxydation avancée (POA)..... | 8 |
| I.6.2.Méthodes physiques..... | 9 |
| I.6.2.1. Filtration sur membrane..... | 9 |
| I.6.2.2. Adsorption..... | 9 |
| Chapitre II Généralité sur l'adsorption..... | 10 |
| II.1. Introduction..... | 10 |
| II.2. Définition..... | 10 |
| II.3. Les type d'adsorption | 11 |
| II.3.1 Adsorption physique..... | 11 |
| II.3.2 Adsorption Chimique..... | 11 |
| II.4. Facteurs influençant l'adsorption..... | 11 |
| II.5. Capacité d'adsorption | 12 |
| II.6. Isothermes d'adsorption..... | 13 |
| II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption | 14 |

| | | |
|--------------|---|----|
| II.7.1 | Modèle de Langmuir..... | 14 |
| II.7.2. | Modèle de Freundlich..... | 16 |
| II.8. | Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 16 |
| II.8.1. | Modèle cinétique du pseudo-premier ordre..... | 17 |
| II.8.2. | Modèle cinétique de pseudo-second ordre..... | 18 |
| II.8.3. | Diffusion intraparticulaire..... | 19 |
| II.9. | Grandeurs thermodynamiques..... | 19 |
| Chapitre III | Procédure expérimentale et résultats..... | 21 |
| III.1. | Introduction..... | 21 |
| III.2. | Adsorbants végétal « Le jujube »..... | 21 |
| III.3. | Préparation de l'adsorbant..... | 22 |
| III.4. | Caractérisation d'adsorbant..... | 23 |
| III.4.1. | Indice d'iode..... | 23 |
| III.4.1.1. | Définition..... | 23 |
| III.4.1.2. | Réactifs..... | 23 |
| III.4.1.3. | Mode opératoire..... | 24 |
| III.4.2. | Indice de bleu de méthylène..... | 24 |
| III.5. | La molécule étudiée..... | 26 |
| III.5.1. | Utilisation..... | 27 |
| III.5.2. | Toxicité..... | 27 |
| III.6. | La spectrophotométrie UV-Visible..... | 27 |
| III.6.1. | Loi de Beer Lambert..... | 27 |
| III.6.2. | Détermination de la courbe d'étalonnage..... | 28 |
| III.7. | Adsorption du Violet de méthyle 2B..... | 29 |
| III.7.1. | Optimisation des paramètres d'adsorption du Violet de méthyle 2B..... | 29 |
| III.7.1.1. | Effet du temps d'adsorption..... | 29 |
| III.7.1.2. | Effet de la masse de l'adsorbant..... | 30 |
| III.7.1.3. | Effet du pH..... | 31 |
| III.7.2. | Isotherme d'adsorption du Violet de méthyle 2B..... | 32 |
| III.7.3. | Cinétique d'adsorption du Violet de méthyle 2B..... | 35 |
| | Conclusion générale..... | 39 |
| | Références bibliographiques..... | i |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure II.1 :Le phénomène d'adsorption..... | 10 |
| Figure II.2 : La classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. | 13 |
| Figure II. 3 : Modèle d'adsorption en monocouche | 15 |
| Figure II. 4 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre. | 17 |
| Figure II. 5 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre..... | 18 |
| Figure II.6 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule | 19 |
| | |
| Figure III. 1: Fruits de jujube « Ziziphus jujuba». | 22 |
| Figure III. 2 : Préparation du brut en poudre..... | 22 |
| Figure III. 3: Violet de méthyle 2B | 26 |
| Figure III. 4: Courbe d'étalonnage de Violet de méthyle 2B. | 29 |
| Figure III. 5 : Taux d'élimination du VM2B en fonction du temps d'agitation. | 30 |
| Figure III. 6 : Taux d'élimination en fonction de la dose. | 31 |
| Figure III. 7 : Taux d'élimination en fonction de pH..... | 32 |
| Figure III. 8 : Isotherme d'adsorption du Violet de méthyle 2B par l'adsorbant. | 33 |
| Figure III. 9 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VM 2B. | 34 |
| Figure III. 10 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM 2B..... | 34 |
| Figure III. 11 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de VM2B par JB-R. | 35 |
| Figure III. 12 : Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de VM2B par JB-R | 35 |
| Figure III. 13 : Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de VM2B par JB-R..... | 36 |
| Figure III. 14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption VM2B..... | 37 |

Liste tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes , classés par Intensité croissante. | 4 |
| Tableau I. 2 : Classification chimique des colorants. | 5 |
| Tableau III. 1 : Caractéristiques physicochimique d'adsorbant | 25 |
| Tableau III. 2 : Représentation structure de la famille de violet du méthyle..... | 26 |
| Tableau III. 3: Etablissement de la courbe d'étalonnage de VM2B..... | 28 |
| Tableau III. 4 : Taux d'élimination du VM2B en fonction du temps..... | 30 |
| Tableau III. 5 : Taux d'élimination du VM2B en fonction de la dose. | 31 |
| Tableau III. 6 : Effet du pH sur l'adsorption du Violet de méthyle 2B | 32 |
| Tableau III. 7 : Paramètres de Freundlich & Langmuir d'adsorption du MV 2B | 33 |
| Tableau III. 8 : Résultats de cinétique d'adsorption de du MV 2B | 36 |
| Tableau III. 9 :Paramètres thermodynamiques d'adsorption Violet de méthyle 2B..... | 38 |

Remerciements

Avant tout nous remercions dieu qui nous a donné le courage, la volonté, la sante et la force pour accomplir ce modeste travail. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

Ce travail a été effectué au sein Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. Nous remercions vivement notre encadreur Dr. BAHNES pour sa gentillesse et ses conseils. Ainsi que pour son aide, ses explications claires et son intérêt pour ce travail.

Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à Monsieur Pr BENTOUHAMI Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Mme BOUBEGRA, Mme KHELLADI et Mr BELHAINE nos professeurs à l'université de MOSTAGANEM pour leurs accord d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à tous les professeurs pour les efforts, fournis afin de nous assurer un bon enseignement, aussi pour leur aides et assistance durant notre cursus universitaire, sans oublier les ingénieurs et les techniciens de laboratoire du département chimie pour leur aide et leur disponibilité.

Enfin, merci à nos familles pour le soutien et l'encouragement qu'ils nous ont apporté tout au long de notre travail.

Dédicace

A mes très chers parents, source de mon bonheur

Mon père et Ma mère, en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation, qui m'ont toujours aidé et guidé vers le chemin de la réussite.

A mes chers frères et sœurs, pour leurs soutiens et encouragements.

A mon binôme *HAMANI RAFIA*

A mes proches qui m'ont aidé RACHID et HADJAR.

Tous qui ont connu 'Fatima' de près ou de loin.

Fatima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :

A celle qui m'encouragé ma mère, ma sœur et mes frères,

A me tante et toute ma famille HAMANI et surtout mes grand parents,

A mon binôme SABEUR FATIMA,

A mes amis que j'aime

Et tous ont connu 'RAFIA' de près ou de loin.

RAFIA



Introduction générale

L'eau est considéré comme un élément central de tous les processus de l'industrie, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre en parallèle un flux de déchets de plus en plus important. Ce dernier pose des grands problèmes à l'environnement et en même temps une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, les activités industrielles génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre [1].

L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, détergents, hydrocarbures, pesticides) est à la base de nombreux cas de pollution des eaux, des sols, de l'air ou d'intoxication accidentelles ou volontaires, et, suscite à l'heure actuelle une attention particulière à l'échelle mondiale [2].

L'industrie textile est parmi les industries qui engendrent une pollution importante dont les rejets sont très chargés en colorants. Cette pollution organique manifeste en grande quantité dans les rejets industriels et constitue d'énormes nuisances pour la santé humaine et pour l'environnement [3]. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans l'environnement [4].

De nombreux chercheurs scientifiques de différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des polluants de l'environnement. Pour cela, il existe plusieurs méthodes de traitement des eaux, la méthode la plus utilisée et très efficace depuis longtemps est l'adsorption [5]. C'est dans cette optique notre travail s'inscrit dans la valorisation des noyaux de jujube comme adsorbant pour l'élimination des colorants.

Introduction générale

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre décrit les notions générales sur les colorants industriels et les différentes techniques de traitement.
- Le deuxième chapitre donne un aperçu sur le phénomène d'adsorption, les modélisations des isothermes d'adsorption et leur impact environnemental.
- Le troisième chapitre aborde les résultats de notre étude sur l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que, la température, le pH, la dose et le temps de contact et ainsi que le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes et étude thermodynamique.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

Chapitre I

Les colorants textiles

I.1. Généralité

Le développement considérable des activités industrielles permet de répondre aux besoins de notre société mais ce développement s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux.

La majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est primordial de limiter ces polluants en mettant en place un procédé de traitement adapté [6].

I.2. Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,...été.). Ces groupements sont présentés dans le tableau (I.1), et ils sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [7].

Chromophores : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

Auxochromes : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde max et l'intensité du maximum d'absorption

Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes , classés par Intensité croissante.

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|----------------------------------|---|
| Azo ($-N = N -$) | Nitroso ($-NO$ ou $-N - OH$) |
| Nitroso ($-NO$ ou $-N - OH$) | Carbonyl ($= C - O$) |
| Carbonyl ($= C = O$) | Nitro ($-NO_2$ ou $= NO - OH$) |
| Vinly ($-NO_2 = NO - OH$) | Vinyl ($-C = C -$) |
| Nitro ($-NO_2$ ou $= NO - OH$) | Sulphure ($> C = S$) |
| Sulphure($> C = S$) | Amino ($-NH_2$) |
| | Méthylamino ($-NHCH_3$) |
| | Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$) |
| | Hydroxyl ($-HO$) |
| | Alkoxy ($-OR$) Groupes donneurs d'électrons |

I.3. Classification standard des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières selon leur structure chimique et leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [8] :

I.3.1. Classification Chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du groupement chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. La classification chimique des colorants est résumée dans le tableau I.2 suivant [9,15] :

Tableau I. 2 : Classification chimique des colorants.

| Colorants | Caractérisations et propriétés générales |
|--------------------|--|
| Azoïques | <ul style="list-style-type: none"> - présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques; - on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule. - représentent plus 50 % de la production mondiale des colorants et le plus important sur le plan de l'application ; |
| Antraquinoniques | <ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'anthracène, le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino; - Présentent le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène; - Utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose; - Présentent une stabilité à la lumière et aux agents chimiques. |
| triphénylméthane | <ul style="list-style-type: none"> - Hydrocarbures possédant trois cycles phényle liés à un carbone central; - Utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. - On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille |
| Indigoïdes | <ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Utilisés comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales et dans l'industrie de textile; - Résistance remarquable au lavage. |
| Xanthènes | <ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines; - utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression. |
| Phtalocyanines | <ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles. |
| Nitrés et nitrosés | <ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés); - Prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. |

I.3.2. Classification tinctoriale

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes certains sont solubles dans l'eau et autre insolubles. [16] :

I.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

a. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leur groupement sulfonates $NaSO_3$ ou carboxylates ($NaCOO^-$), ces colorants présentent une bonne affinité pour 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 groupements amino des fibres textiles [17].

b. Colorants basique ou cationiques

Les colorants basiques (cationiques) sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. 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 [18]. Ils sont utilisés pour teindre de la soie, laine et le coton en milieu légèrement neutre ou basique.

d. Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle sont fixés un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [19, 20].

I.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

a. colorants dispersés

Les colorants dispersés donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse et ils sont utilisés à teindre les fibres artificielles et synthétiques. Les colorants dispersés sont pratiquement insolubles dans l'eau mais solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...).

b .colorants à mordants

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant ; le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [21]. Ces colorants sont habituellement utilisés pour la teinture de coton, de laine ou d'autres fibres protéiques.

I.4.Utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme : Textiles 60%, Papiers 10%- matières plastiques et élastomères 10%, cuire et fourrures 3%. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [22].

I.5. Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes car ils sont nocifs et provoquent beaucoup de problème à l'environnement et à la santé humaine. Plusieurs travaux de recherche réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules. [23].

I.5.1. Impact sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants ont été développés pour protéger la santé humaine. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [24].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs de la vessie. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdèmes, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [25].

I.5.2. Impact environnemental

Le principal problème environnemental dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe [26].

I.6. Méthodes de traitements des colorants

L'une des étapes finales est le processus de lavage des tissus teintés, qui permet à la fois de fixer le colorant dans le tissu et d'éliminer tout excès de colorant. Après ce processus de teinture, l'eau est contaminée par les restes de colorants synthétiques. En conséquence de nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques méthodes :

I.6.1. Méthodes chimiques

I.6.1.1. Les procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur [27].

I.6.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques leur développement est en plein essor depuis environ trois décennies. Elles consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène [27].

I.6.2.Méthodes physiques

I.6.2.1. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un per méat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [28].

I.6.2.2. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il devient très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte depuis une vingtaine d'années, des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser certaines des matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'élimination des colorants par adsorption [29].

Chapitre II

Généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est un procédé de traitement qui est bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [30].

Les adsorbants utilisés sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale et le plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [31].

II.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 se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le piège de l'adsorption est nommé adsorbant [32]. Ce phénomène spontané résulte de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide/solide ou liquide/solide) [33].

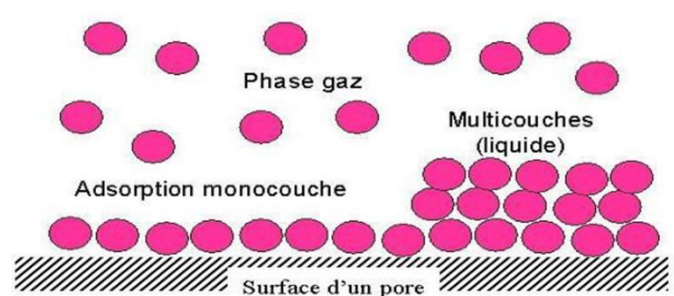


Figure II.1 : Le phénomène d'adsorption

II.3. Les type d'adsorption

Selon les catégories des forces impliquées entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorbant, il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

La force de liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, ce qui est considéré comme faible. La physisorption est favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [34].

II.3.2 Adsorption Chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Cette interaction chimique se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [35]. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [36].

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, l'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

✓ **Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [37].

✓ Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [38].

✓ Surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre fondamental pour la caractérisation des solides poreux. Elle est exprimée en m^2/g .

✓ Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [39].

✓ Nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne) [40].

II.5. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la masse de substance adsorbée «adsorbat» par unité de masse d'adsorbant. Elle dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant et l'adsorbat, de la température et pH de la solution.

La capacité d'adsorption (fixation) est exprimée par la relation suivante [41] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) * V}{1000m} \quad (\text{II.1})$$

Sachant que :

Q : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g)

C₀ : Concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre dans la solution en (mg/l)

V : Volume de la solution (ml)

m : Masse du support(g)

II.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent la quantité d'adsorbé retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbé à l'équilibre. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbé-adsorbant étudié. Quatre classes principales appelées S, L, H et C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées sur la figure II.2 [42].

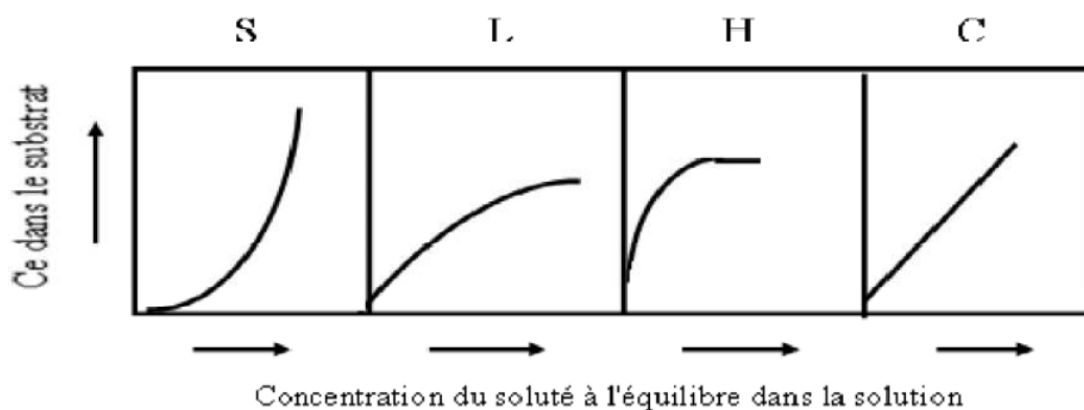


Figure II.2 : La classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

❖ Les isothermes convexes de types S

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une concavité tournée vers le haut. Ce phénomène favorise les molécules de soluté qui sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel ou bien les molécules qui se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [42].

❖ Les isothermes concaves de types L

les isothermes de classe L présentent une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive, ce qui indique une diminution des sites libres de l'adsorbant au cours de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [42].

❖ Les isothermes de type H (haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [42].

❖ Les isothermes de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption [42].

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption est exprimée sous formes d'équations mathématiques, lesquelles est obtenues à partir d'expérience réalisées en réaction statique. Elles permettent essentiellement de [43,44]:

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

Cependant, il convient 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 [44].

II.7.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il est le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

Elle repose sur les hypothèses suivantes [45] :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A partir de ces hypothèses, La forme non linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est décrite par l'équation suivante [46]:

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

Où :

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

q_e : La quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : La constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

b : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La forme linéaire de l'isotherme de LANGMUIR est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b} \cdot K_L + \frac{C_e}{q_e} \quad (\text{II.3})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées) $C_e/q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/b$ et d'ordonnée à l'origine $1/b \cdot K_L$.

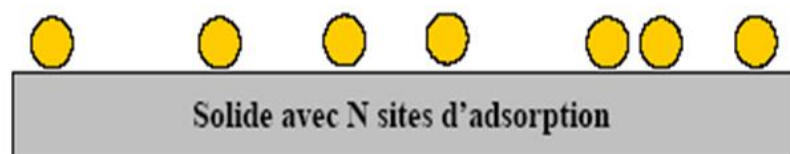


Figure II. 3 : Modèle d'adsorption en monocouche

II.7.2. Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a considéré qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergies différentes qui sont distribuées selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide [47].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L)

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que de $n < 1$ révèlent une faible adsorption. Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ donne une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée, à l'origine, $\log(k_F)$

II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

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

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [48]. Parmi ces modèles, on distingue trois modèles cinétique sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

II.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren [49] est de la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.5})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{II.6})$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min-1)

t: Temps de contact (min)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g-1)

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg .g-1)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de

$\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente égale à $-\frac{K_1}{2,303}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$, comme montre la figure II. 4

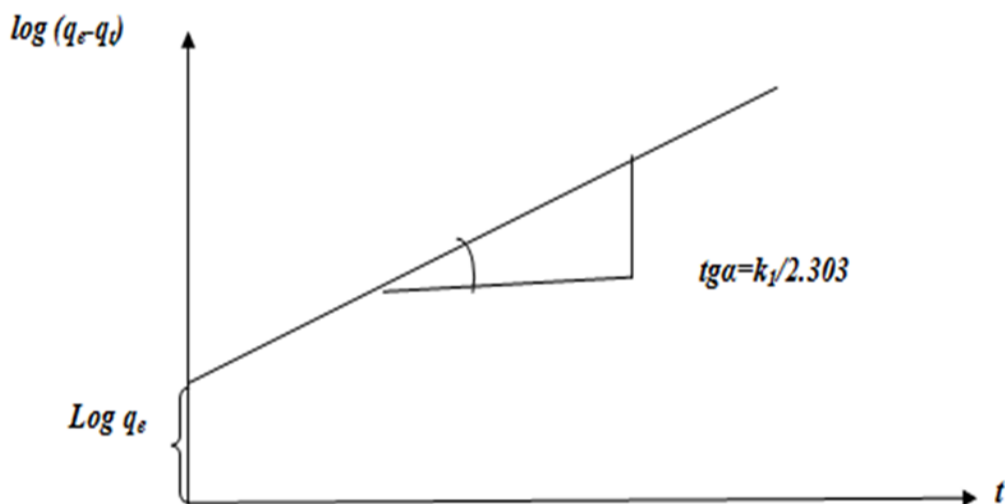


Figure II. 5 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

II.8.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est représenté par la formule suivante [50] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.8})$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation

q_t : Quantité adsorbée par le matériau à l'instant t.

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée, à l'origine, égale à $1/k_2 q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}). (voir figure II. 6)

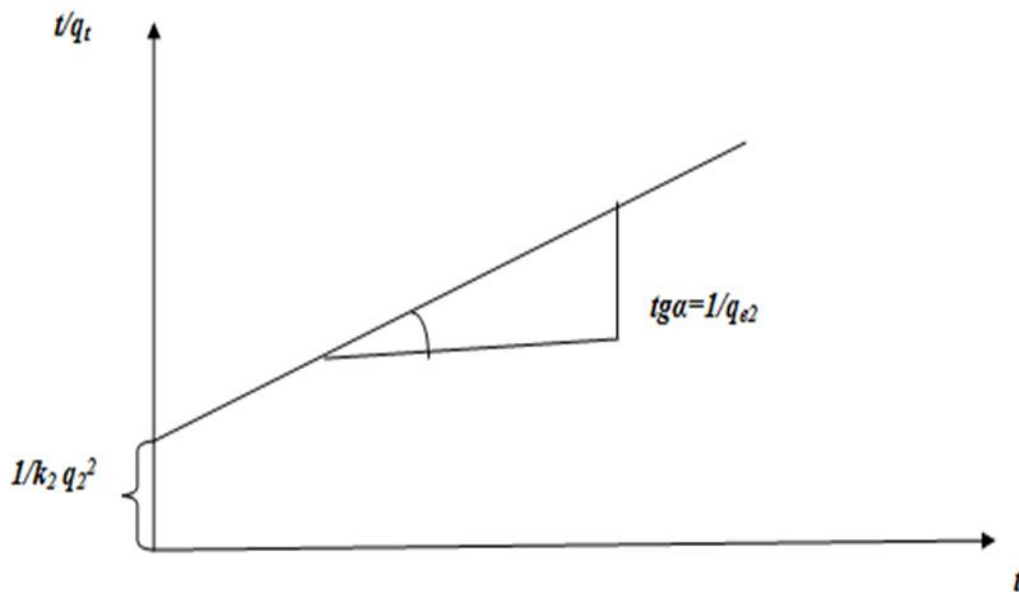


Figure II. 7 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre

II.8.3. Diffusion intraparticulaire

Le paramètre de vitesse de diffusion intra-particule est donné par l'équation suivante [51]:

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{II.9})$$

Avec

K_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g h}^{-1/2}$)

C : ordonnée à l'origine.

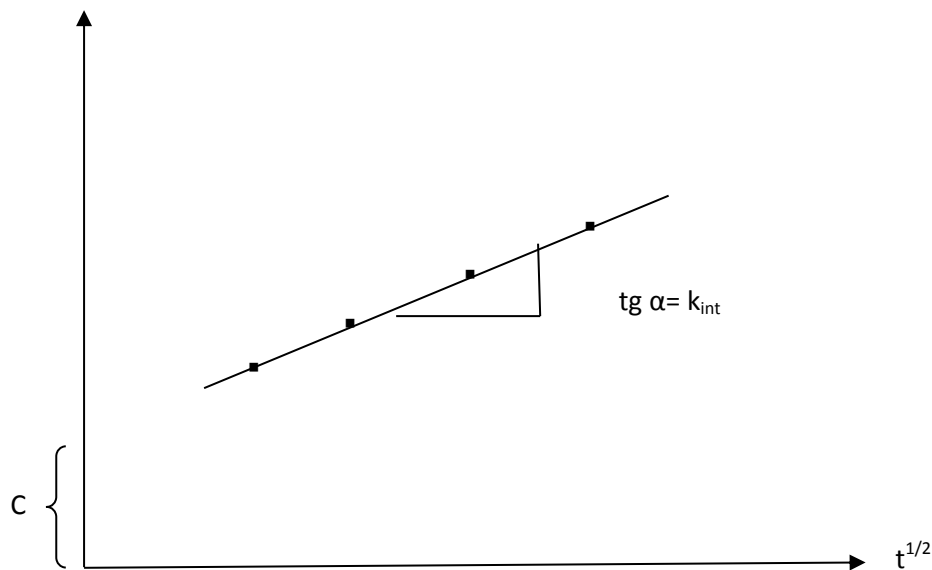


Figure II.8 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule

II.9. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$) [52]. La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de VAN'T HOFF :

$$\ln K_d = \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) + \left(\frac{S}{R} \right) \quad (\text{II.10})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (KJ/mole)

ΔS : Entropie (KJ/mole)

ΔG : Energie libre (KJ/mole)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K)

T : température (K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e \quad (\text{II.11})$$

A partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.12})$$

Chapitre III**Procédure expérimentale et résultats****III.1.Introduction**

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile .Le but de ce chapitre est de présenter les différents aspects pratiques de notre étude et le mode opératoire suivis d'une étude d'adsorption et les résultats obtenus.

III.2. Adsorbants végétal « Le jujube »

Le jujube, ou datte chinoise (*Ziziphus jujuba*, ou *Ziziphus zizyphus*.) arrive de Chine en Méditerranée (le nord de Afrique), il y a 2000 ans avant Jésus Christ. Ils provient de la variété appelée 'Zizyphus jujuba' [53], Sa peau est fine et comestible, et sa chair blanche translucide est douce et parfumée.

Le jujubier est largement distribué dans les forêts à feuilles caduques du centre algérien [54], les fruits se récoltent en septembre ou octobre quand ils sont bien rouges. C'est un fruit très nutritif, très riche en vitamine C et A, en fer et calcium et d'autres tels que les flavonoïdes et les alcaloïdes. les propriétés médicinales de jujube sont les suivants [53] :

- Capacité de réparation et d'accélérer le processus de guérison, ainsi que la possibilité de renforcer le système immunitaire pour prévenir de futures agressions.
- Capacité d'exercer un effet calmant sur le système nerveux humain. soulagement de l'anxiété et du stress, grâce à certains composés.
- Protection contre les blessures au foie, rôle fondamental dans la prévention du cancer.



Figure III. 1: Fruits de jujube « Ziziphus jujuba».

III.3.Préparation de l'adsorbant

Le biosorbant utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. Les noyaux des jujubes ont été broyés et lavés une plusieurs fois avec l'eau distillée. Puis ont été séchés au l'étuve pendant 48 heures à 110 °C. Après séchage, le matériau a été tamisé à un diamètre égal 0,071 mm. Finalement, le biosorbant est été gardé dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur.

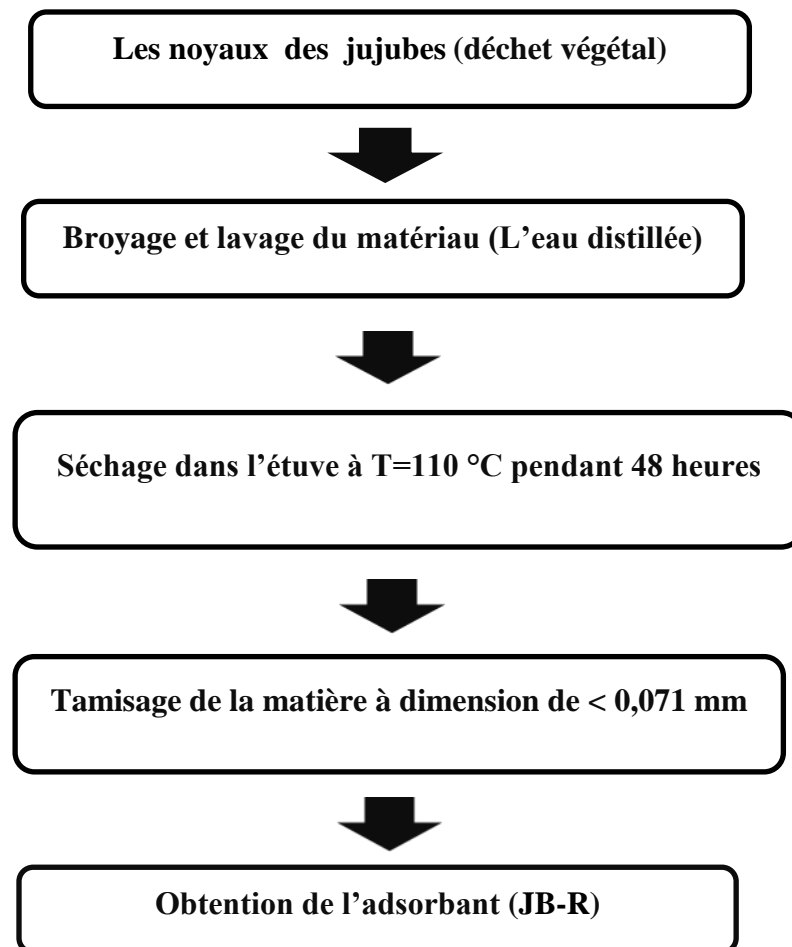


Figure III. 2 : Préparation du brut en poudre

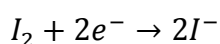
III.4. Caractérisation d'adsorbant

III.4.1. Indice d'iode

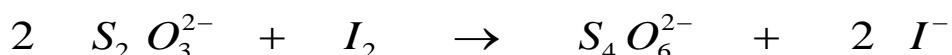
III.4.1.1. Définition

L'indice d'iode est très important pour la caractérisation des adsorbants par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances qui ont des diamètres de pores moins de 10 Å (micropores), car la molécule d'iode ayant une surface 4,4 Å²

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N a été déterminé par iodométrie. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle 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.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1 N d'iode confère une couleur jaune pâle à 100 ml d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore. Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles.

III.4.1.2. Réactifs

- Solution d'iode (0,1 N),
- Solution thiosulfate de sodium penta hydraté (0,1N),
- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante,
- Acide chlorhydrique (5 % v/v),
- Solution bichromate de potassium (0,1 N),
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N).

III.4.1.3. Mode opératoire

On pèse 1g de chaque adsorbant préparé qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, on le transpose dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remue doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, on porte à ébullition pendant 30 secondes, laisse refroidir à température ambiante, transpose 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le bouche immédiatement et agite rigoureusement pendant 30 secondes, on filtre, ensuite on écarte les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. On pipete 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titre avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, y ajoute 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titre goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, on note le volume V' et calcule la molarité du filtrat R selon l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{III.1})$$

On calcule le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R}\right)^{0,165} \quad (\text{III.2})$$

On calcule l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{III.3})$$

III.4.2. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif. Il est déterminé suivant la norme Chemviron-Carbon company method TM-11 [55]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est prise égale à 119 Å² donc ce dernier indique la mésoporosité de l'adsorbant [56]. Les valeurs de l'indice du bleu de méthylène peuvent aller jusqu'à 300 mg/g.

III.4.2.1. Mode opératoire

- Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25%, pipeter 2.5 ml d'acide acétique fumant dans 900 ml d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.
- Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 ml d'acide acétique (50%) et diluer à 1L.
- Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 ml) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.
- Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 ml de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 ml et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%. Les concentrations correspondantes sont : 12, 9,6 et 3 mg/L qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda = 620 \text{ nm}$.
- Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25ml de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes. Filtrer et analyser à $\lambda = 620 \text{ nm}$.
- Indice de bleu de méthylène (capacité d'adsorption) est exprimée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) * V}{1000m} = \frac{(1200 - C_{\text{éq}}) * 0,025}{0,1} \quad (\text{III.4})$$

Les résultats de valeurs de l'indice d'iode et de l'indice bleu de méthylène sont résumés dans le tableau **III. 1**

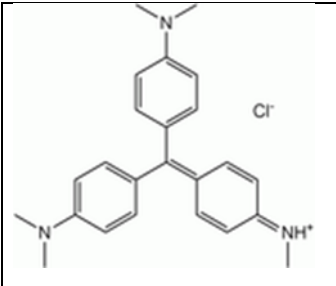
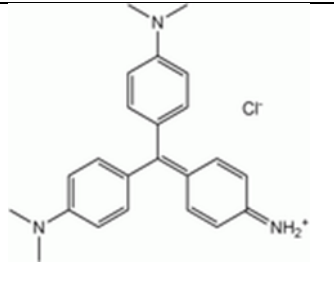
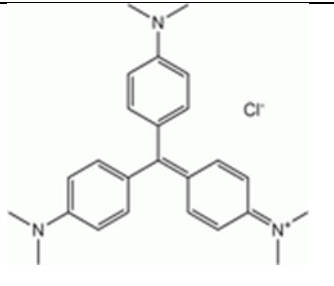
Tableau III. 2 : caractéristiques physicochimique d'adsorbant

| Propriété | JB-R |
|-----------------------------|------------|
| Indice d'iode | 200 (mg/g) |
| Indice de bleu de méthylène | 25 (mg/g) |

III.5. La molécule étudiée

Le nom violet de gentiane est le nom commun donné au le violet de méthyle 2B. Il est une famille de composés organique de la famille des triphénylméthanés, principalement utilisés comme colorants textile et en peinture. On compte principalement trois composés dans cette famille, les violets de méthyle 6B, 2Bet10B, dont la seule différence structurelle est un groupe méthyle supplémentaire sur le groupe imine par rapport au précédent, qui change légèrement sa couleur.

Tableau III. 3 : Représentation structure de la famille de violet du méthyle

| Nom | Violet de méthyle 2B | Violet de méthyle 6B | Violet de méthyle 10B |
|-----------|---|--|---|
| Structure |  |  |  |
| Formule | $C_{24}H_{28}N_3Cl$ | $C_{23}H_{28}N_3Cl$ | $C_{25}H_{30}N_3Cl$ |

Le violet de méthyle 2B (VM2B) est un colorant basique qui se dissout dans l'eau, l'éthanol non soluble dans le xylène pour donner une couleur violette intense, avec un masse molaire égale 394 g/ mol et la longueur d'onde 584 nm. [57].



Figure III. 3: Violet de méthyle 2B

III.5.1.Utilisation

Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [58]et aussi également utilise comme indicateurs colorés de pH (jaune à violet avec la transition à un $\text{pH} = 1,6$) [59].Le Violet de méthyle 2B a de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques [59].En microbiologie, il est l'ingrédient actif dans la tache de Gram, utilisée pour classifier les bactéries [60],le violet de gentiane a un action antifongique, antimycosique et aussi antiseptique dans notre corps.

III.5.2.Toxicité

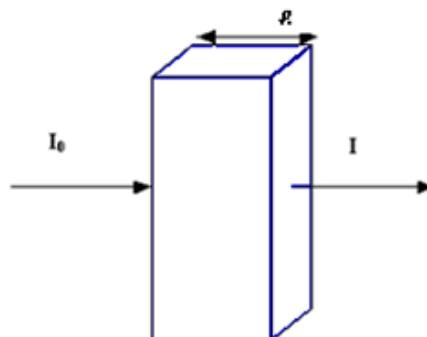
Cependant, VM2B pourrait être toxique pour l'être humain [59], car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [60]. A cause de sa couleur intense, même une petite quantité de Violet de méthyle 2B dans l'eau produirait une coloration notable. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer.

III.6. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de BEER-LAMBERT.

III.6.1.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 :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log(1/T) = KC\ell \quad (\text{III.5})$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité du composé.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : intensité massique du composé dosé.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

III.6.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

On utilise une courbe de référence, nommée courbe d'étalonnage, pour effectuer un dosage par une méthode physique. Nous avons préparé d'abord une solution mère de concentration donnée.

A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert ($A < 1$). Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre afin de tracer la courbe d'étalonnage de cette grandeur en fonction de la concentration.

Tableau III. 4: L'établissement de la courbe d'étalonnage de VM2B

| C (mg/L) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| A | 0 | 0,165 | 0,286 | 0,412 | 0,558 | 0,71 | 0,85 | 0,999 |

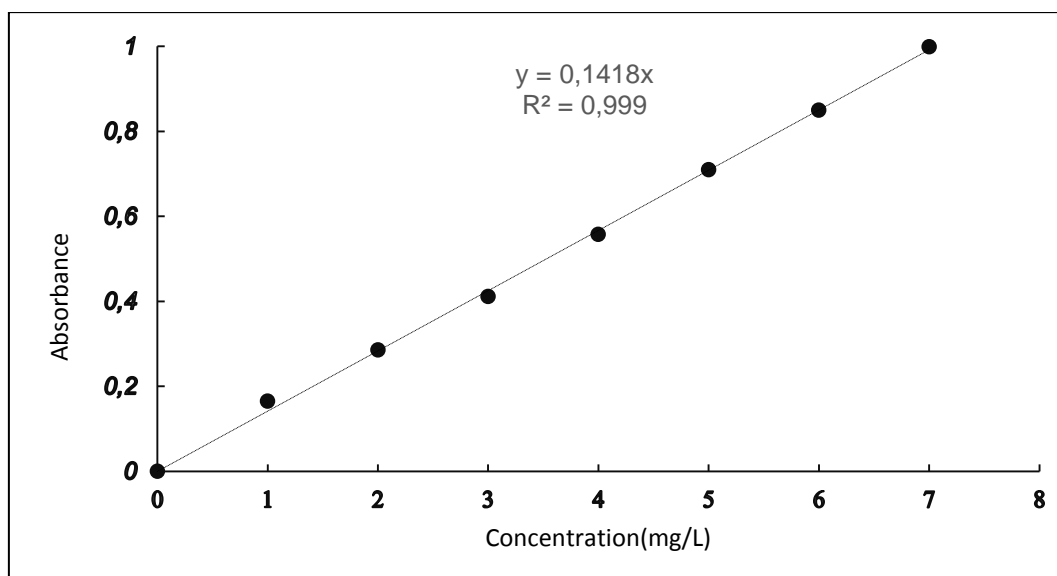


Figure III. 4: Courbe d'étalonnage de Violet de méthyle 2B.

L'équation de la courbe donnant l'absorbance A en fonction de la concentration des solutions filles est une droite $A=0,1418 \times C$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 représentant un bon linéaire. Cette équation sera utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue de Violet de méthyle 2B.

III.7. Adsorption du Violet de méthyle 2B

L'élimination de Violet de méthyle 2B a été étudiée en vue de connaître la capacité d'adsorption par un déchet végétal valorisé à l'état brut (**JB-R**)

III.7.1. Optimisation des paramètres d'adsorption du Violet de méthyle 2B

Afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption du colorant par l'adsorbant, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

III.7.1.1. Effet du temps d'adsorption.

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du Violet de méthyle 2B, nous avons préparé deux solutions arbitraires de concentration 100 mg/l et 200 mg/l. Dans une série de bécher, on a introduit successivement 0,1g de l'adsorbant et ajoutée à 25 ml de la solution contenant le colorant. L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 10 jusqu'à 180 minutes, puis centrifuger et la concentration résiduelle de colorant estimée à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, λ_{max} , à l'aide d'un spectrophotomètre.

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

Tableau III. 5 : Taux d'élimination du VM2B en fonction du temps

| t (min) | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C=100mg/l | 93,51 | 94,81 | 95,40 | 95,90 | 96,53 | 97,94 | 97,48 | 97,91 | 98,07 |
| C=200mg/l | 60,77 | 66,50 | 66,67 | 68,61 | 73,55 | 78,63 | 74,78 | 73,11 | 73,99 |

La figure.III.5 montre que le temps a une influence significative sur l'adsorption du colorant. Nous constatons que l'adsorption du colorant VM2B a été rapide au début, puis a ralenti progressivement. Ces observations montrent que l'adsorption rapide au début peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant [61]. Un palier de saturation apparaît avec le temps qui indique l'atteinte d'équilibre. Le taux d'élimination maximale de MV 2B a été observé à 90 min.

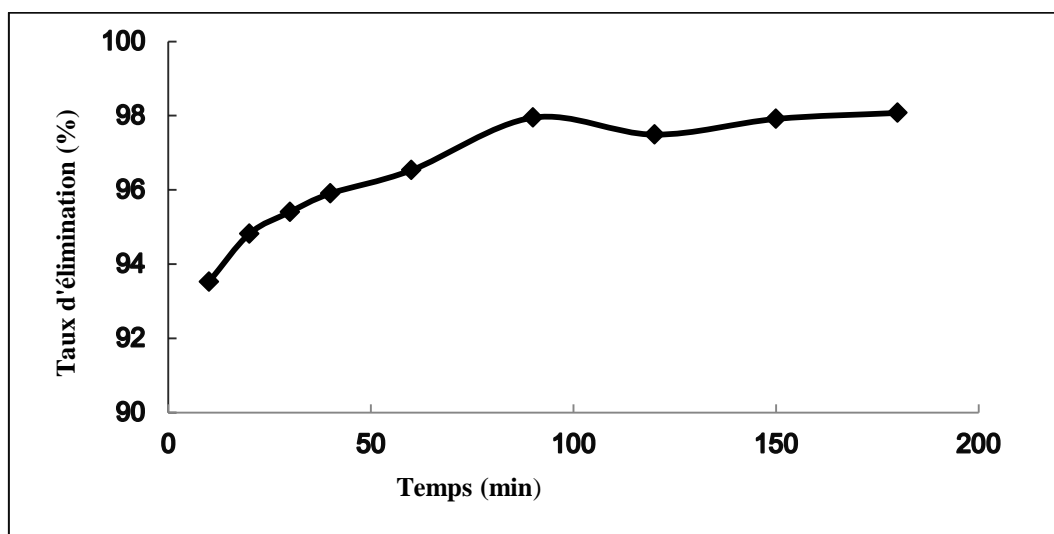


Figure III. 5 : Taux d'élimination du VM2B en fonction du temps d'agitation.

III.7.1.2.Effet de la masse de l'adsorbant

Dans le but de déterminer la dose de l'adsorbant, un volume de 25 ml de solution de colorant de concentration 200mg/L a été mélangé et agité respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 g de JB-R pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et la concentration en colorant du surnageant a été

déterminée. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.5 et représentés graphiquement sur la figure III.6.

Tableau III. 6 : Taux d'élimination du VM2B en fonction de la dose.

| | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Dose (mg/L) | 2 | 4 | 8 | 12 | 16 |
| Taux d'élimination(%) | 41,90 | 78,95 | 98,04 | 98,84 | 99,04 |

La figure.III.6 montre que le pourcentage d'élimination de colorant étudié a augmenté avec la dose d'adsorbant, cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation de la surface et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption [62]. L'adsorption est maximale pour une dose de 8 g /L. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour toutes les expériences d'adsorption.

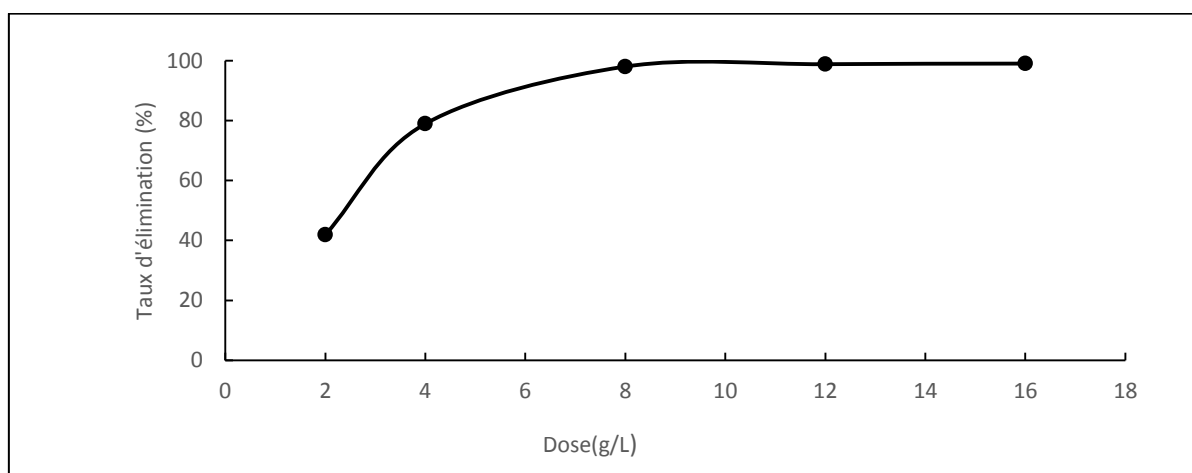


Figure III. 6 : Taux d'élimination en fonction de la dose.

III.7.1.3. Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption car plusieurs d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 ml de solution de VM2B a une concentration connue, ajusté les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique de concentration (0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale de JB-R. Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment (90 min), puis centrifuger et analyse par spectrophotomètre.

Les résultats de la variation du taux d'élimination en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau.III.6 et représenté graphiquement dans la figure.III.7.

Tableau III. 7 : Effet du pH sur l'adsorption du Violet de méthyle 2B

| pH | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 11 | 12 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Taux d'élimination(%) | 66,44 | 97,64 | 85,40 | 90,83 | 93,86 | 98,99 | 98,20 |

D'après cette figure, le taux d'élimination de colorant est le plus élevé pour un pH = 11; C'est à cette valeur de pH nous avons établie l'isotherme d'adsorption.

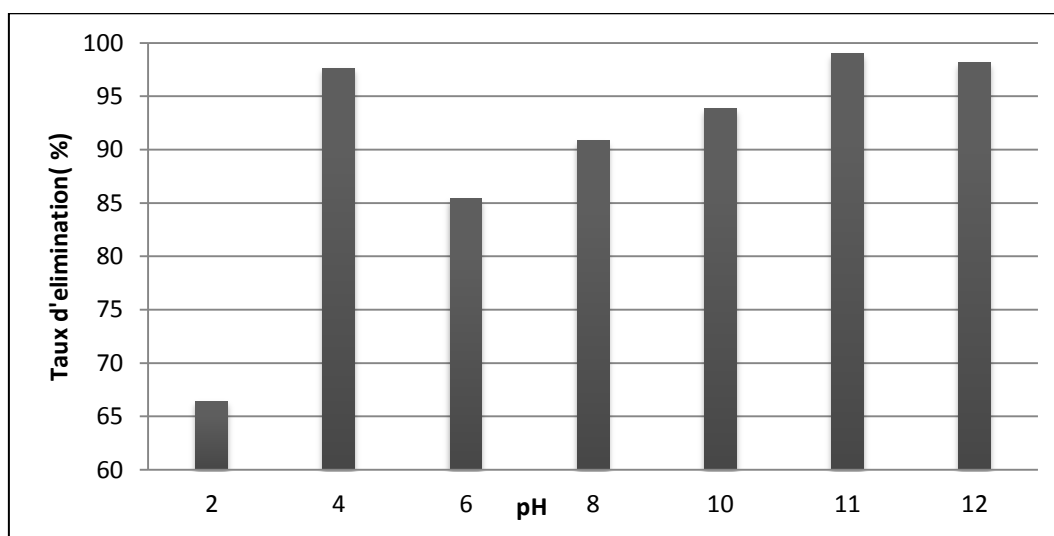


Figure III. 7 : Taux d'élimination en fonction de pH.

III.7.2. Isotherme d'adsorption du Violet de méthyle 2B

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant, adsorbé. Il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbé présente sur l'adsorbant x/m (exprimée mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimée en mg/L).

Dans une série des béchers contenant 25 ml de solution de concentrations qui varient entre 100mg/L à 1000mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifuger et analyser. Les paramètres obtenus des modèles isothermes à partir de régression linéaire sont tabulés dans le tableau III.7, et représentés graphiquement sur les figures (III. 9 et III. 10)

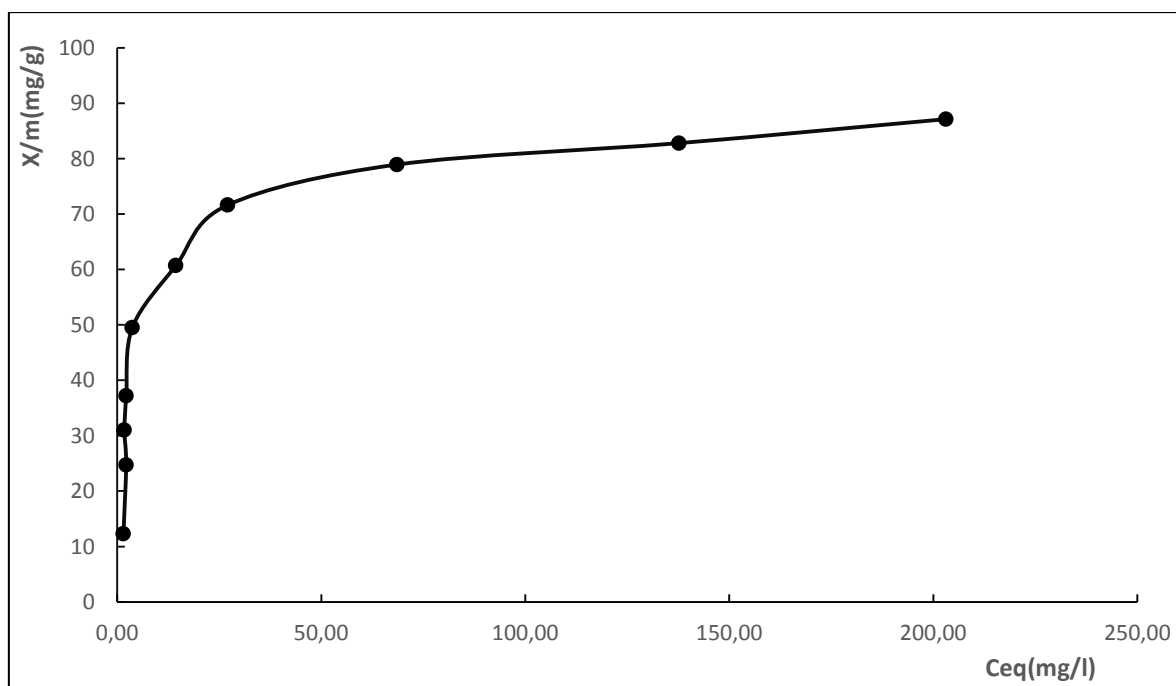


Figure III. 8 : Isotherme d'adsorption du Violet de méthyle 2B par l'adsorbant.

L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure III.8. C'est une isotherme de type H selon la classification de Giles. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant à faibles concentrations

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale.

Tableau III. 8 : Paramètres de Freundlich & Langmuir d'adsorption du MV 2B

| Freundlich | | | Langmuir | | |
|------------------|-------|-------|-------------------|----------|-------|
| $y=0,287x+1,360$ | | | $y=0,0107x+0,077$ | | |
| n | K | R^2 | b (mg/g) | K (L/mg) | R^2 |
| 3,48 | 22,91 | 0,74 | 93,46 | 0,14 | 0,99 |

Le tableau.III.7 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes et les coefficients de corrélation de Freundlich & Langmuir. Ces données ont été bien ajustées par le

modèle isotherme de Langmuir avec $R^2 > 0,99$ pour l'adsorption de MV 2B par l'adsorbant considéré avec une capacité d'adsorption de 93,46 mg/g.

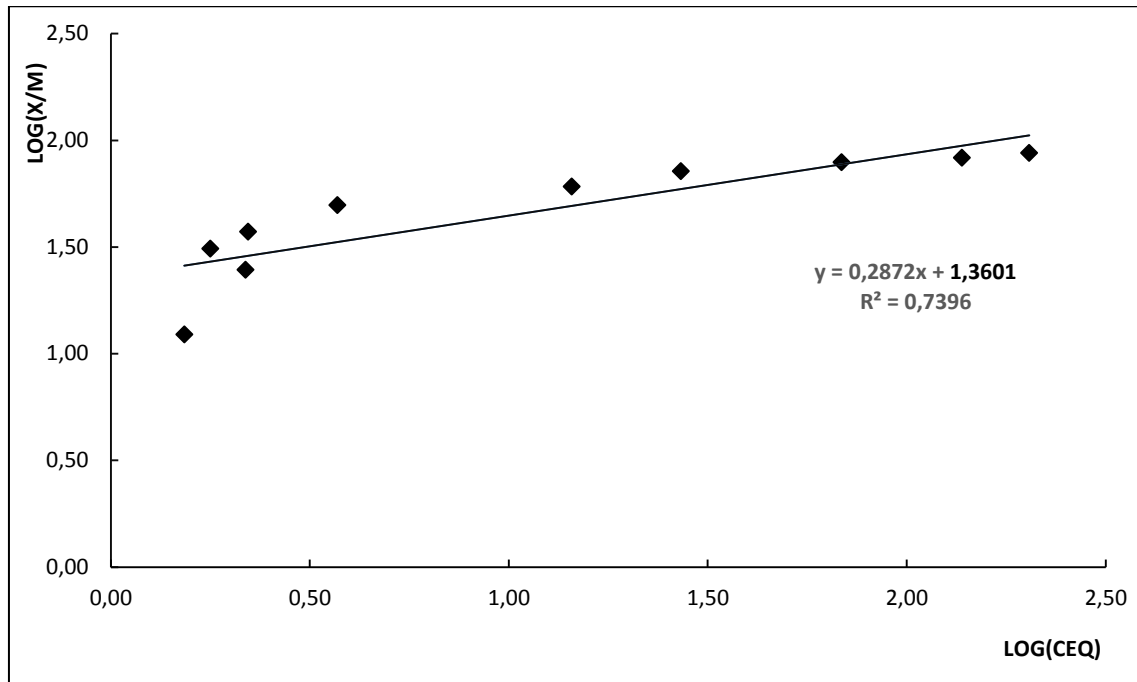


Figure III. 9 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VM 2B.

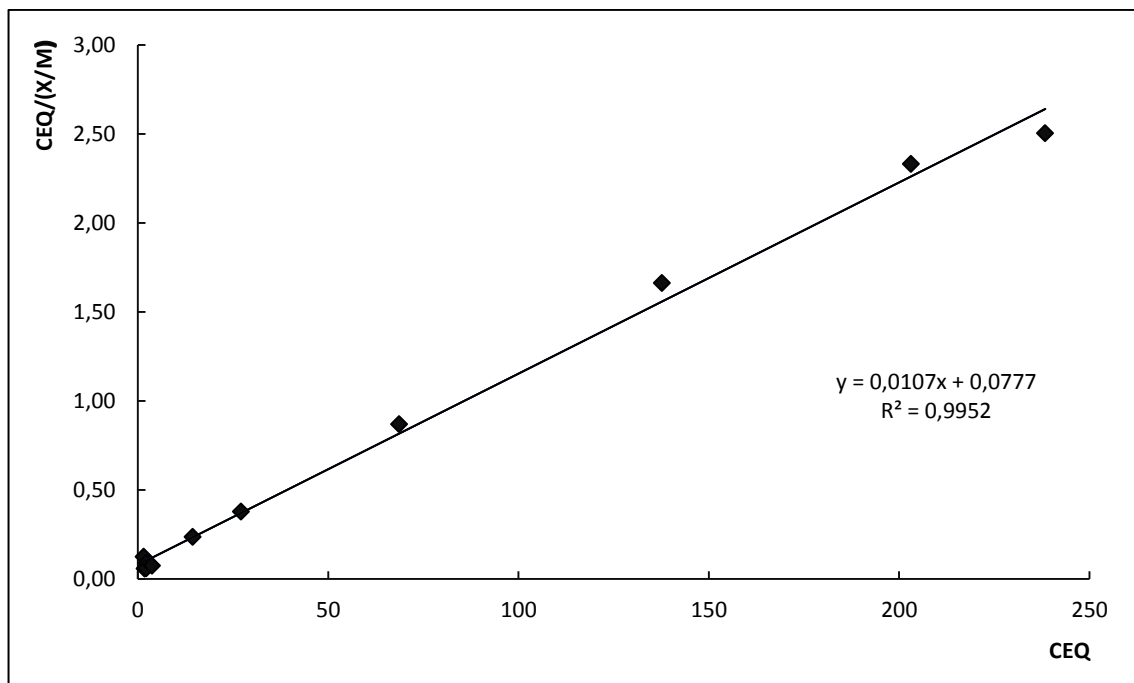


Figure III. 10 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM 2B

III.7.3.Cinétique d’adsorption du Violet de méthyle 2B

La cinétique d'adsorption de Violet de méthyle 2B sur l’adsorbant de jujube à l’état brut a été étudiée en appliquant le modèle de Lagergren (pseudo-premier et de deuxième ordre), et le modèle de diffusion intra-particulaire.

Afin de déterminer la cinétique d’adsorption, des expériences d’adsorption ont été réalisées pour un volume de 25 ml de solution à étudier qui sont mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement et un pH donné avec deux concentrations différents 250mg/L et 300mg/L. L’ensemble est agité à des temps de 5 jusqu’à 90 puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableau.III.6 et représentés sur les figures III.11, III.12, III.13

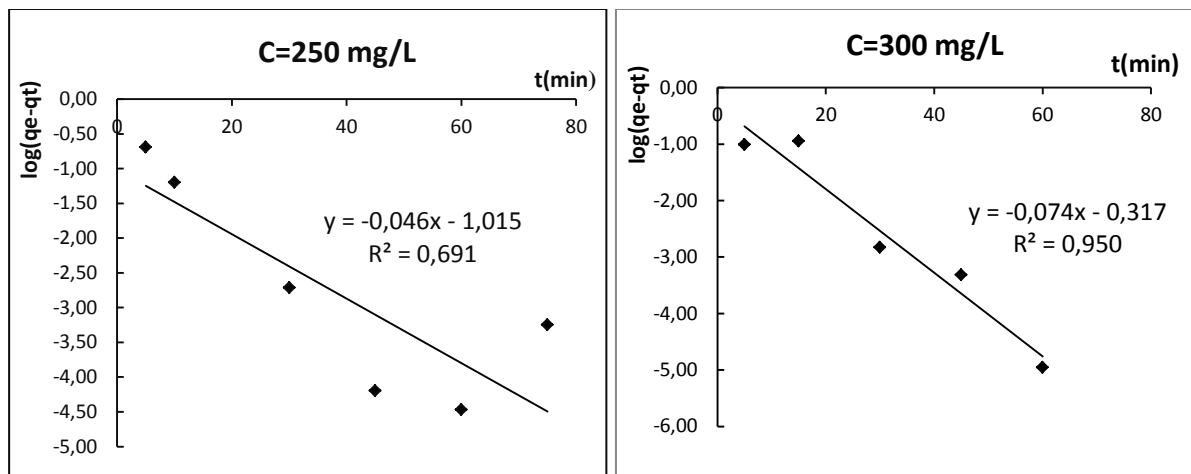


Figure III. 11 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l’adsorption de VM2B par JB-R.

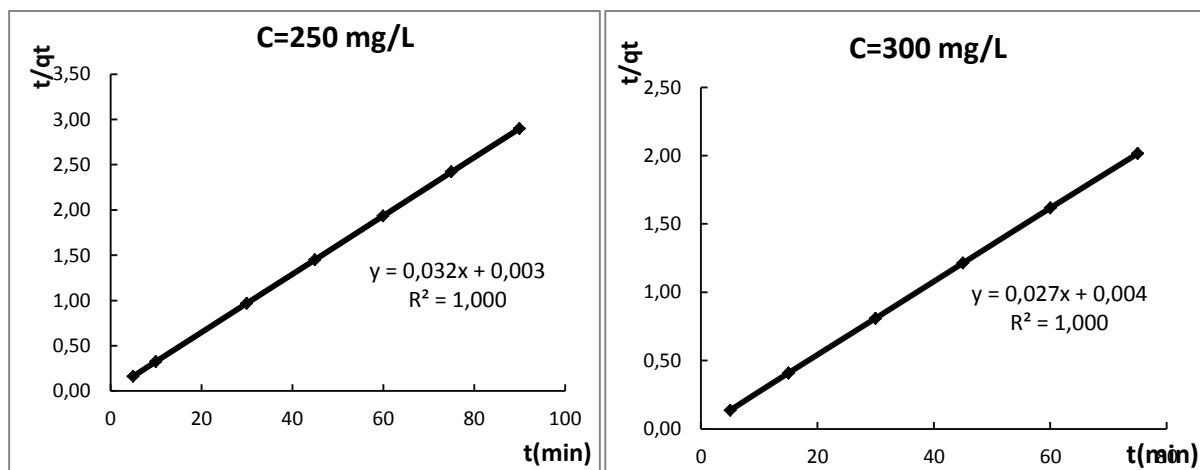


Figure III. 12 : Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l’adsorption de VM2B par JB-R

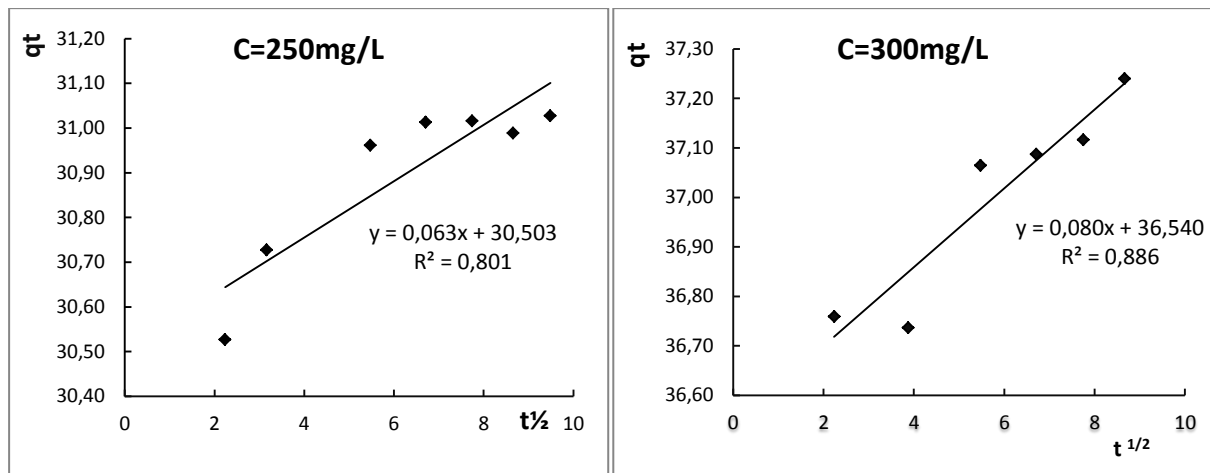


Figure III. 13 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l’adsorption de VM2B par JB-R.

Tableau III. 9 : Résultats de cinétique d’adsorption de du MV 2B

| Concentration (mg/L) | | 250 | 300 |
|-------------------------------|---|--------|--------|
| q _e (exp)(mg/g) | | 31,03 | 37,12 |
| Pseudo 1 ^{ère} ordre | Q _e (calc)(mg/g) | 0,097 | 0,4852 |
| | K ₁ (min ⁻¹) | 0,106 | 0,170 |
| | R ² | 0,69 | 0,95 |
| Pseudo 2 ^{ème} ordre | Q _e (calculée) (mg/g) | 31,25 | 37,03 |
| | K ₂ (g/ mg.min) | 0,341 | 0,182 |
| | R ² | 1 | 1 |
| Diffusion intraparticulaire | K _{int} (mg/g min ^{1/2}) | 0,063 | 0,080 |
| | C (mg/g) | 30,503 | 36,540 |
| | R ² | 0,80 | 0,88 |

D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de VM 2B donne un coefficient de détermination (R^2) bas et que les quantités fixées par gramme de l'adsorbant calculée ne correspondent pas à celle trouvée expérimentalement. Donc l'adsorption de VM 2B par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre le coefficient de détermination (R^2) du pseudo-second ordre est égal 1, et la quantité adsorbée calculée est presque égale à celle trouvée expérimentalement [63]. On peut conclure que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-second ordre pour le polluant.

D'après les résultats présentés sur la figure.III.13, nous avons observé une droite ne passe pas par l'origine. Cela montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle.

III.7.4. Etude thermodynamique d'adsorption du Violet de méthyle 2B

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de polluant par le brut, des flacons contenant 25 ml de solution de VM 2B de concentration 300 mg/l et de pH= 11 auxquelles nous avons ajouté 0,2 g de JB-R, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (25, 30 et 40 °C), l'ensemble est agité pendant 90 min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau III.9 et représentés sur la figure III.14.

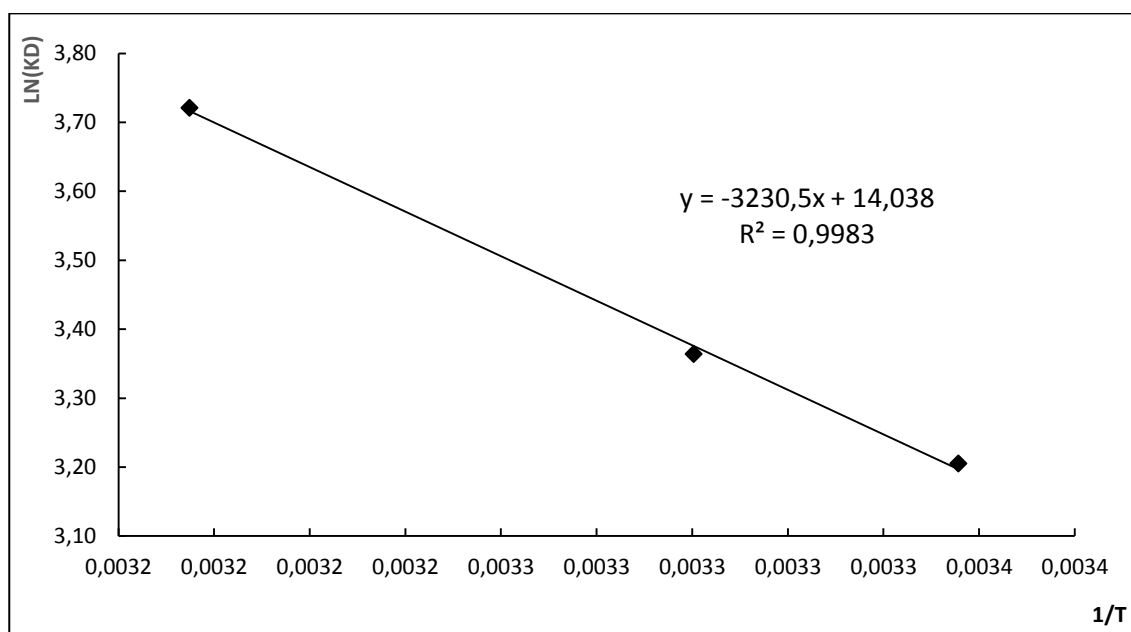


Figure III. 14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption VM2B

D'après la figure.III.14, le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ montre une bonne linéarité avec un coefficient de détermination est supérieurs à 0,99. L'équation de ce droite permet de calculer les valeurs de ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée et de la pente respectivement.

Tableau III. 10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption Violet de méthyle 2B

| Equation | - ΔG° (KJ/mol) | | | ΔH° (KJ/mol) | ΔS° (KJ/mol) |
|-------------------|-----------------------------|---------|---------|---------------------------|---------------------------|
| | T=298K | T= 303K | T= 313K | | |
| Y= -867,82x +1,10 | 6,22 | 6,78 | 7,88 | 26,86 | 0,11 |

D'après le tableau III.9, Les valeurs de ΔG° négatives démontrent une adsorption spontanée et thermodynamiquement favorable. Les valeurs positives de ΔH indiquent que l'adsorption de VM2B est endothermique [64]. La valeur de $\Delta H^\circ \leq 80$ kJ/mol suggère que l'adsorption de VM2B peut fonctionner principalement par adsorption physique pour JB-R [65].

La valeur positive de ΔS° est due à l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption de molécule de colorants sur le site actif de la surface adsorbant et ΔS° indique également une bonne affinité de VM 2B avec l'adsorbant.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante ce qui est devenue plus massive. Parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte. Il est nécessaire de traiter ses rejets avant qu'ils ne soient déversés dans la nature ou dans les réseaux d'assainissement.

Dans cette étude, nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local, les noyaux de jujube, en vue de l'élimination de colorant violet de méthyle 2B.

Pour avoir une meilleure capacité d'adsorption de violet de méthyle 2B sur les noyaux de jujube, nous avons obtenu les conditions optimales suivantes : le temps de contact = 90 min, la dose du l'adsorbant = 8 g/l et le pH= 11 à température ambiante.

A la base de ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous avons constaté que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption, avec un coefficient de détermination égal 0,99 et la capacité d'adsorption maximale de violet de méthyle est de 93,46 mg/g.

De plus, l'étude cinétique a montré que le modèle de pseudo-deuxième ordre est le mieux adapté pour notre adsorbant étudié. Les paramètres thermodynamiques calculés tel que ΔG° , ΔH° et ΔS° ont montré que l'adsorption était spontanée et endothermique.

Enfin, notre étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, tel que les noyaux de jujube peut être valorisée en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées pour préserver un environnement sain et vivable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S.HAMMAMI., « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Doctorat, Université Paris, 2008.
- [2] F.MESSEMECHE, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif », Mémoire de Master, Université Biskra, 2014.
- [3] F.ABED, « Etude de la décoloration des eaux sur les matériaux naturels noyaux de dattes et grignons d'olives », Mémoire Magister, Université de Boumerdes , 2011.
- [4] A .BENAISSA, « Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle », Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2012.
- [5] N .NAIT MERZOUG, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques », Mémoire Magister, Université de Souk Ahras, 2014.
- [6] M .DAOUD, O. BENTURKI, "Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile." Revue des Energies Renouvelables SIENR Ghardaïa 14: 155-162. 2014.
- [7] F.CHOUAT M.LABOUBI. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [8] A.K. KUSHWAHA, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota. Journal of Saudi Chemical Society 2011.
- [9] S.GUETTARI, K.BENKHATOU. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les procédés D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie D'Oran-Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [10] S.HAMMAMI, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés. D'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis el Manar, 2008.
- [11] N .BARKA .L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, 2008.
- [12] A.BENGRINE. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosanese Bentonte, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, 2011.
- [13] JR W J., WEBER B. VANVLIET, Fundamental concepts for applications of Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. (1980).
- [14]R. BECADER .L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un matériau naturel et par dégradation photo-catalytique .Thèse Université Ibn zohr Agadir (2006).

Références bibliographiques

- [15] M. SALLEH., K .MAHMOUD., W A.KARIM., IDRIS A., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : a comprehensive review, *Desalination*, Vol 280,,2011.
- [16] Mr LAMRI NAIDJA « Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption » Université Mentouri de Constantine ,2010.
- [17] A.BOULAL. M .BOUACHEMA. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boua 2013/2014.
- [18] E.Z. GUIVARCH « 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 ,2004.
- [19] M. SALLEH. K .MAHMOUD, W A.KARIM., IDRIS A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: à comprehensive review, *Desalination*, Vol 280, 2011.
- [20] A. RETTAS, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu Methylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [21] N.BARKA. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, 2008.
- [22] A. REFFAS, Etude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-,2010.
- [23] S.BENDOUI. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université Mohamed Bougara-Boumerdes, 2009.
- [24] D.M. YOUNG, D. MARIDASSOUG, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, 1982.
- [25] K. E., Noll., V., Gouranis, Hou. "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA, 1992.
- [26] OUBAGHA. N, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », Mémoire de Magister, université Tizi Ouzou, 2011.
- [27] BENAMRAOUI. F, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2014.
- [28] HEMASA S. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisation. Etude dynamique, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara,-Boumerdes-,2008.
- [29] N. YEDDOU, A. BENMAILI, Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, *Désaliénation* ,2005.
- [30] DESJARDINS., 1990 ; ElAzzouzi, 1999 ; Arias et coll.2002.
- [31] Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal* 137,244-250,2008.
- [32] L .NADJIA .Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ,mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantina,p23,2010.

Références bibliographiques

- [33] I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyl sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009.
- [34] N. Gherbi, ' Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', thèse de doctorat, Université de Constantine 2008.
- [35] A. MEKARZIA. "Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique 2000.
- [36] M. H. RACHID ,Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA, 1994.
- [37] C. CARDO. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus». Edition Ellipses, 1999.
- [38] F. BOUCHEMA et S. ACHOUR. Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain. Larhyss Journal n° 6, 81-89, 2007.
- [39] F.L. SLEJKO .Adsorption Technology, Macerl Dekker, New York, (1985).
- [40] A. ZENNAKI., Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen, 1985.
- [41] H. AKSAS, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Thèse Doctorat, Université Boumerdes , 2013.
- [42] F. MESSEMECHE, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif », Mémoire de Master, Université Biskra, 2014.
- [43] K. BELLIR. « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine, 2002.
- [44] I. M. MONARREZ, « Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques », Thèse doctorat, institue agronomique Paris– Grignon 2004.
- [45] I. LANGMUIR, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc., 38 1916.
- [46] M.B. SLASLI, Modélisation d'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel tel 2002.
- [47] C.J. RADKE, J.M. PRAUSNITZ, J.M., Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. Industrial Engineering and Chemistry Research ; 11, 1972.
- [48] ACEMILOGLU. J. Colloid pigments 56, 2003.
- [49] A. KOHEIL, Etude de th. activation D'un précurseur en vue de l'élimination des polluants organique dans les solutions simple et binaire , Mémoire Master, Université de Mostaganem, 2016.
- [50] N. SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université KasdiMerbah-Ouragla, 2012/2013.
- [51] F. STOECKLI, M, V, L., RAMON, and Castilla, C.M., Adsorption of Phenolic Compounds form Aqueous Solutions by Activated Carbons. Described by the Dubinin-Astakhov Equation .Langmuir, 17:, 2001.

Références bibliographiques

- [52] B.BELGUEROUME, W.BEL ARABI ,L'effet rapport d'imprégnation sur la capacité d'adsorption des polluants organiques, Mémoire Master, Université de Mostagamen,2019.
- [53] B.C.ELHOCINE, « effets antioxydants et immun modulateurs d'une plante médicinale nord-africaine, zizyphus lotus L. (Sedra) : étude des différents extraits », thèse de doctorat, université de Tlemcen, 2011.
- [54] N. BOUCHELKIA, L. MOUNI, L. BELKHIRI, A .BOUZAZA, J. BOLLINGER, K. MADANI, F. DAHMOUN, "Removal of lead (II) from water using activated carbon developed from jujube stones, a lowcost sorbent." Separation Science and Technology 51: 2016.
- [55] B. BENTANI, N. BENDERDOUCHE, B. BENTAALI, M. BELHAKEM, Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, Bioresour. Technol. 99 (2008).
- [56] M. BENALLOU BENZEKRI, N. BENDERDOUCHE, B. BESTANI, N. DOUARA, L. Duclaux, Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes. J. Mater. Environ. Sci., 9 (2018).
- [57] M. KHAIRUDDAHRI, M. RAZIQRAHIMIKOOH, L.B.L. Lim, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Artocarpusheterophyllus (Jackfruit) Seed as an adsorbent, American Chemical Science Journal 2016.
- [58] M. KHAIRUDDAHRI, M. RAZIQRAHIMIKOOH, L.B.L. Lim, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Artocarpusheterophyllus (Jackfruit) Seed as an adsorbent, American Chemical Science Journal 2016.
- [59] E. HORAKOVA, V. VYSKOCIL, J. Barek, Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions, Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly 147 (2016).
- [60] M.R. RAHIMIKOOH, L.B.L. Lim, M. KhairudDahri, L. Hoon Lim, J.M.R. Sarath Bandara, Azollapinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method, Waste and Biomass Valorization 2015.
- [61] K.ARZANI, B. G. ASHTIANI, A. HAJI A. KASHI. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye. Using Carbon Mesoporous Material. Journal of Inorganic Materials. 27 (2012).
- [62] I. OULD BRAHIM, M. BELMEDANI, A. BELGACEMA, H. HADOUNB, Z. SADAOUIB. Discoloration of Azo Dye Solutions by Adsorption on Activated Carbon Prepared from the Cryogenic Grinding of Used Tires; Chemical Engineering Transactions; 38 (2014).
- [63] KAVEH ARZANI, BEHDAD GHADERI ASHTIANI, AMIRHOSSEIN HAJI Aboutorab Kashi; Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye Using Carbon Mesoporous Material . Journal of Inorganic Materials; 27 ,2012.
- [64] M. LAABD, A. EL JAUHARI, H. CHAFAI, NOUH AARAB, M. BAZZAOU, ABDALLAH, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline ; J. Mater. ENVIRON. Sci. 6, 2015.
- [65] Eren E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. Journal of Hazardous Materials, 159, 235-244 (2008).