



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire pour l'obtention du

DIPLÔME DE MAGISTER EN CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE APPLIQUEE

ET DEVELOPPEMENT DURABLE

Présenté par

Mme Mansour Hafifi Meriem

THEME

ETUDE DE LA BIOSORPTION DE COLORANTS

PAR DIVERS MATERIAUX

Soutenu le :

Devant le Jury

Président	M ^f Nourdine BENDERDOUCHE	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	Mr Ahmed FEDDAG	M.C-A	Université de Mostaganem
Examineur	Mr Aissa BELOUATEK	M.C-A	Université de Mostaganem
Promoteur	M ^f Benaouda BESTANI	M.C-A	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2009 /2010

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, je voudrais exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à toutes les personnes qui de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation, par leurs encouragements, leurs aides si précieuses et par leur soutien matériel et moral.

Je tiens à remercier Monsieur B. BESTANI, maître de conférences à l'université de Mostaganem d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce travail ainsi que pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour tous les efforts fournis pour la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur N. BENDERDOUCHE pour ses orientations, ses conseils judicieux et pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance envers les membres du jury, Mr Feddag Ahmed et Mr Belouatek Aissa.

Je remercie très chaleureusement M^r. Termoul, M^r. Benzekri, M^{lle} Douara, M^{lle} Belayachi, M^{lle} Bourahla , M^{me} Attouti, M^{me} Belhakem et M^{lle} A. Ould mounna, , pour leur soutien, leurs encouragements et leur sympathie.

INTRODUCTION

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave ou de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé. Les rejets des polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde.

Pour l'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants des pays industrialisés et des pays en voie de développement. Pour y parvenir des technologies de traitement doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [1]. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé [2].

Beaucoup d'industries, tels que le textile, le papier, les plastiques et les industries de colorants consomment de grands volumes d'eau, et emploient également des produits chimiques et des colorants durant les processus de fabrication. En conséquence, ils produisent une quantité considérable d'eau usée polluée. Leur effluents toxiques sont une source importante de pollution aquatique et endommageront considérablement les eaux de réception s'ils ne sont pas traités [3].

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution plus importante. Le textile est le secteur industriel le plus polluant et le plus consommateur d'eau. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles et insolubles dans l'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes pour l'environnement, 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 et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiques appliqués.

Pendant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement, biologiques, physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels textiles dont la

biodégradation microbienne [4], la filtration sur membranes [5], l'oxydation [6], l'ozonisation [7], la complexation, la précipitation, l'extraction avec des solvants [8-9]. Cependant, beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit, par conséquent, la technique d'adsorption semble être bien adaptée à l'industrie textile [10], à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour les considérations économiques [11-12].

L'adsorbant le plus largement utilisé dans ce contexte est le charbon actif, cependant, son coût onéreux, notamment pour les pays en développement, a incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux naturels, biologiques tels que les pelures d'orange et de banane [13], des argiles [14], les sous produits agricoles [15], les algues marines [16], le coton [17-18], la bagasse de canne à sucre [19], la pulpe de betterave, les cosses de riz [20] et des filaments fongiques [21].

Les résultats de ces études et bien d'autres encore ont montrés que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle. Ces matériaux sont utilisés comme biosorbant au traitement des eaux parce qu'ils ont les avantages suivants [22-23]:

- Ils sont des matériaux écologiques, qui existent en grande quantité dans la nature ou ils représentent des produits secondaires de quelques industries.

- Ils sont économiques parce qu'ils ont un prix réduit.

- Ils présentent un caractère intense hydrophilique, qui détermine une rapide cinétique de sorption.

- Ils ont une grande surface spécifique par rapport à d'autres matériaux synthétiques granulaires.

- Ils peuvent être utilisés en pratique sous diverses formes (particules avec différentes dimensions, filtres, tissus, etc).

Ces biosorbants ont dans leur composition une quantité variable de cellulose à côté d'autres substances comme : hémicelluloses, lignines, pectines, protéines, minéraux, résines tanins et matériels colorés [22]. La présence de groupes de types hydroxyle et carboxyle déterminent une rétention des ions métalliques à base d'un mécanisme de complexation.

L'objectif principal de la présente étude est de contribuer au développement d'une technologie techniquement fiable et économiquement viable pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles. De ce fait, nous avons étudié les capacités d'une biomasse

végétale, les feuilles du prunier et les feuilles d'artichauts, pour la biosorption de deux colorants qui sont le bleu de méthylène et le Jaune de Supranol.

Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant sur les feuilles du prunier et d'artichaut.

La présente étude veut ainsi être une contribution aux recherches sur le traitement des eaux. Selon les résultats obtenus, on peut estimer si les matériaux testés ont été d'efficients biosorbant, dans les processus de traitement des eaux et si ceux-ci peuvent fonctionner comme une phase stationnaire dans les technologies de dépollution.

Ce manuscrit se compose de 5 chapitres principaux.

Dans le premier chapitre, nous citons quelques généralités sur les différents types de colorants et leur utilisation dans l'industrie.

Dans le second chapitre, nous présentons succinctement les différents types d'adsorbant et leur principales caractéristiques, ainsi qu'un aperçu sur nos adsorbants qui sont les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut.

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, en particulier la détermination de la microporosité par l'indice d'iode, la mésoporosité par l'indice du bleu de méthylène, l'analyse par IRTF et le pH_{PCZ} .

Le quatrième chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide sans réaction chimique. Nous expliquons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats.

Le cinquième et dernier chapitre, est consacré à la description des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y sont présentés ainsi que les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Introduction.....	01
-------------------	-----------

Chapitre I: Les Colorants

I.1. Introduction.....	05
I.2. Généralités sur les colorants.....	05
I.2.1. Définition.....	05
I.2.2. Relation entre la structure moléculaire des colorants et la couleur	06
I.2.3. Nature des colorants.....	06
a) Colorants naturels.....	07
b) colorant synthétiques.....	07
I.2.4. Utilisation des colorants	07

Chapitre II : Les adsorbants

II.1. Types de milieux adsorbants	08
II.2. Charbon actif.....	08
II.2.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	09
II.2.2. Utilisation du charbon actif en poudre	09
II.2.3. Charbon actif granulé (CAG)	10
II.2.4. Utilisation du charbon granulé.....	10
II.3.1. Les biosorbants	11
II.3.2. Définition et origine des biosorbants.....	11
II.3.3 Classification des biosorbants	12
II.3.3.1 Biosorbants d'origine aquatique	12
II.3.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielles	12

II.4. Principales propriétés des biosorbants	13
II.4.1. Propriétés chimiques	13
II.4.1.1. Le Tanin	13
II.4.1.2. La cellulose	13
II .4.1.3. L'hémicellulose et les pectines	14
II.4.1.4 La lignine	15
II .4.1.5. La chitine	16
II .4.1.6. Les fonctions de surface	16
II .4.1.7. Adsorbants étudiés.....	16

Chapitre III: Caractérisation du biosorbant	19
III.1.Introduction	19
III.2. Descriptions des différentes techniques de caractérisation	19
III.2.1. Détermination de la surface spécifique	19
III.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller	19
III.2. 3. Indice d'iode	21
III.2.4. Indice de bleu de méthylène	21
III.2.5. Indice du phénol	22
III.2.6. Le point de charge nulle (pH_{zpe})	22
III.2.7. Analyse FTIR	22

--

Chapitre IV : Adsorption	24
IV.1 Définition	24
IV.2 Principe	24
IV.3. Différents types d'adsorption	25

IV.3.1. Adsorption physique	25
IV.3.2. Adsorption chimique	26
IV.4. Facteurs influençant l'adsorption	27
IV.4.1. Concentration	27
IV.4.2. Vitesse d'adsorption	27
IV.4.3. Nature de l'adsorbant	27
IV.4.4. La nature de l'adsorbat	27
IV.5. Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption	28
IV.5.1. Cinétique d'adsorption	29
IV.5.2. Modèles cinétiques	30
IV.5.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	30
IV.5.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	31
IV.5.2.3. Diffusion intraparticule	32
IV.6. Isotherme d'adsorption	32
IV.6.1. Modèle de Freundlich	32
IV.6.2. Modèle de Langmuir	33
.	

Chapitre V : Expérimentation	35
V.1. Préparation de l'adsorbant	35
V.1.1. Broyage et tamisage	35
V.2. Caractérisation des adsorbants	35
V.2.1. Analyse AFITR	35
V.2.1.1. Préparation des échantillons	35
V.2.1.2. Identification du spectre IR	36

V.2.2. Indice d'iode	39
V.2.2.2. Méthode iodométrique	39
V.2.2.3. Préparation des solutions	39
V.2.2.4. Détermination de l'indice d'iode	40
V.2.5. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène	42
V.2.6. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	43
V.2.7. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	44
V.2.7.1. Protocole expérimental	44
V.3. Choix des molécules étudiées	45
V.3.1. Bleu de méthylène	46
V.3.1.1. Propriétés physico-chimique	46
V.3.1.2. Utilisation	47
V.3.1.3 Toxicité	48
V.3.2. Jaune de Supranol (4GL)	48
V.4. Dosage par spectrophotométrie	49
V.4.1 Loi d'absorption	49
V.4.1.1. Loi de Beer Lambert	49
V.4.2. Etablissement des courbes d'étalonnage	50
V.4.2.1. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène	51
V.4.2.2. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol	52
V.5. Tests d'adsorption	53
V.5. 1. Détermination du temps d'équilibre	53
V.5.2. Etude de la dose de l'adsorbant	55
V.5.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption	58

V.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption	61
V.5.4.1. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène	63
V.5.5. Isothermes d'adsorption	64
V.5.5.1 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène	65
V.5.6. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène	67
V.6. L'étude de l'adsorption du Jaune de Supranol	72
V.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	72
V.6.2. Etude de la dose de l'adsorbant	75
V.6.3. Etude de l'effet du pH	77
V.6.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption	81
V.6.5. Isothermes d'adsorption	84
V.6.5.1 Isotherme d'adsorption du Jaune de supranol	85
V.6.6. Cinétique d'adsorption du jaune de supranol	87
V. 6 .7.Effet de l'agitation	92
V .6 .8. Effet de la force ionique	96
Conclusion	105
Annexe	
Bibliographie	106
	119

Chapitre I: Les Colorants

I.1. Introduction

L'utilisation de la couleur remonte aux origines de l'humanité. Depuis la préhistoire jusqu'à nos jours la maîtrise de la couleur a été un souci constant de nos civilisations. Il y a 30 000 ans déjà, l'homme des cavernes utilisait des pigments naturels pour réaliser les fresques qui ornaient les parois des grottes. Ces colorants étaient extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Jusqu'au jour où une découverte importante est survenue en 1856 [24], alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant.

Le colorant qu'il synthétisa devint célèbre sous l'appellation de mauve. Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus utilisés que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance [25].

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.

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.

I.2. Généralités sur les colorants

I.2.1. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [26].

I.2.2. Relation entre la structure moléculaire des colorants et la couleur

Les chimistes furent toujours intrigués par la relation entre la couleur et la constitution chimique des colorants. Dès 1868 Graebe et Liebermann, connus par leurs travaux sur la synthèse de l'alizarine, avaient déjà remarqué que les colorants étaient des composés chimiquement

insaturés. Mais, à ce sujet, la théorie la plus célèbre et celle établie par Witt en 1876 d'après laquelle la coloration est due à la présence dans la molécule de groupements insaturés, les chromophores, et des groupements ionisables les auxochromes, le tout formant ce que l'on appelle un chromogène.

Cette théorie a été largement développée et corrigée grâce à l'évolution des connaissances dans le domaine de la mécanique quantique.

Dès lors, il est établi que les chromophores sont des systèmes comportant un nombre suffisant de doubles liaisons conjuguées où les électrons sont délocalisés, associés à des donneurs et à des accepteurs d'électrons : les auxochromes [27].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N = N-)	Amine Tertiaire (-NR ₂)
Azomethine (-CH = NH)	Amine secondaire (-NRH)
Carbonyle (>C = O)	Amine primaire (-NH ₂)
Ethylénique (>C = C<)	Hydroxyl (-OH)
Methine (-CH=)	Méthoxy (-OCH ₃)
Nitro (-NO ₂)	Bromo (-Br)
Nitroso (-N = O)	Chloro (-Cl)
Thiocarbonyle (>C = S)	Iodo (-I)

I.2.3. Nature des colorants

Les colorants, composés chimiques, naturels ou synthétiques, en général organiques qui ont 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 jaunes sont 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.

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.

I.2.5. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

II.1. Types de milieux adsorbants

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [28].

II.2. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [29]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [30].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles (COV) [30].

Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. La figure 1 représente la structure du charbon actif :

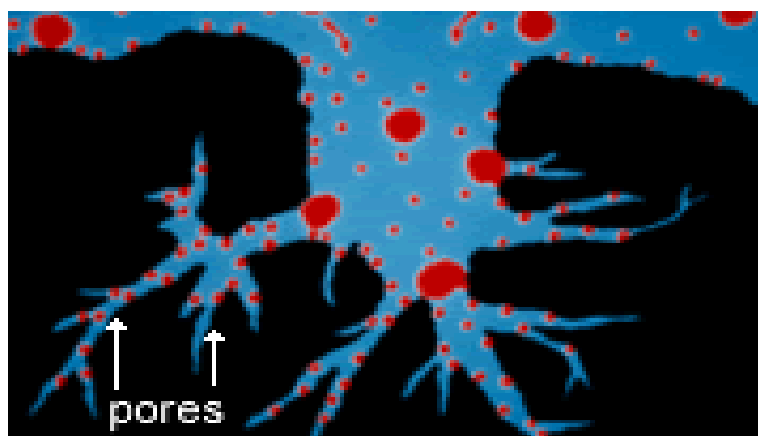


Figure 1 : Structure du charbon actif.

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes poudre et granulée

II.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.



Figure 2: **Charbon actif en poudre**

II.2.2. Utilisation du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.

II.2.3. Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [29]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).



Figure 3. **Charbon actif granulé**

II.2.4. Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

Des milieux adsorbants autres que les matériaux carbonés sont en service de nos jours pour la récupération de constituants organiques des flux de vapeur ou de liquides. Les argiles organiquement modifiées, les adsorbants polymériques et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques. D'autres matériaux adsorbants sont l'alumine activée produite à partir de l'alumine hydratée, la silice, et les zéolithes. L'alumine activée est utilisée pour extraire les matières oxygénées et les mercaptans des hydrocarbures et les fluorures de l'eau. Elle est utilisée comme support de catalyseurs ou comme dessiccateur. Les surfaces sont de 200 à 400 m²/g.

La silice est utilisée pour séparer les hydrocarbures (surface de 300 à 900 m²/g). Les zéolithes sont des aluminosilicates. Ils sont cristallins et contiennent des micropores de dimensions uniformes. Ce sont de tamis moléculaires en raison de leur capacité à discriminer entre les molécules dont la taille est très légèrement différente. Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores, et la polarité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2: Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants :

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25 - 30	235
Gel de silice	Variable	300 - 800
Argile (montmorillonites)	30 - 50	50 - 300
Zéolithes	20 - 60	300 - 600

Charbon de coque	50 - 80	800 - 1500
Charbon de tourbe	55	500 - 1600
Charbon de houille	55 - 80	600 - 1500
Charbon de bois	30 - 75	600 - 1500

II.3.1 : les biosorbants :

II.3.2 : Définition et origine des biosorbants :

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce d'hêtre, le bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betteraves, les fibres de jute, de noix de coco, le coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, ou des déchets d'animaux comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet ils ont en commun une structure en chaînes carbonées formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane.

De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. En effet un sorbant est taxé de bon marché, s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ces capacités d'adsorption sont faibles.

Tableau 3: Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants

Déchets agricoles	colorants
Seves de banane Enveloppe de riz Ecorce d'orange Ecorce d'orange et de banane	Acide bleu brillant [31] Vert de malachite [32] Violet acide 17 [33] Orange de méthylène, bleu de méthylène Rhodamine B, rouge congo, Acide noir, violet de méthyle 10 B [34]
Feuilles de Phoenix Feuilles d'ananas	Bromure de méthyle [35] Bleu de méthylène [36]

II.3.3 : Classification des biosorbants :

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories :

Les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

II .3.3.1 : Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [37]. Toute fois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [38].

II .3.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [39]. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [40].

II.4. Principales propriétés des biosorbants

II.4.1. Propriétés chimiques

II.4.1.1. Le Tanin

Le tanin est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides poly phénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique. Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxypolyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante [39]. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

II.4.1.2. La cellulose

La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques.

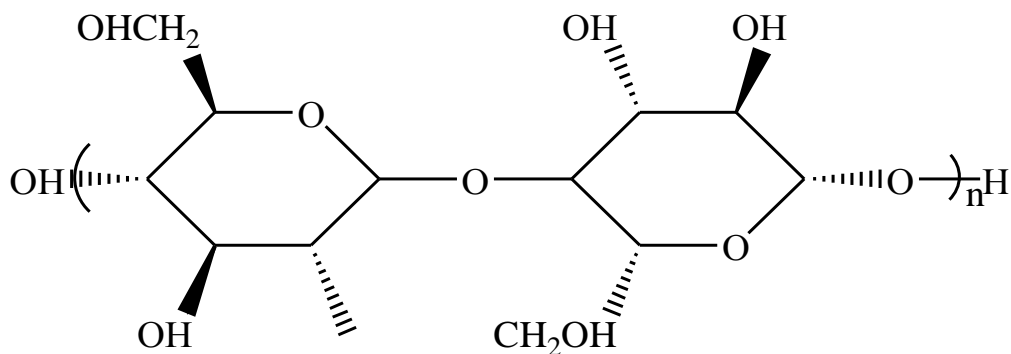


Figure 4: Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose).

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxydes (OH). Ce sont ces groupements qui sont l'origine de la cohésion avec d'autres chaînes de cellulose par des liaisons appelées ponts hydrogène (liaison de Van der Waals). Ces liaisons hydrogène sont à la base des groupements de chaînes parallèlement. Donc plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées « micelles ». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre. A l'inverse, il existe également des zones dites amorphes plus ouvertes, qui seront plus facilement attaquées par les agents dégradants.

La cellulose est insoluble dans l'eau mais son hydrolyse complète (par ébullition avec un acide dilué ou par voie enzymatique) donne du cellobiose, puis du glucose [41]. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus de 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50 -100 milliards de tonnes par an.

II .4.1.3. L'hémicellulose et les pectines

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau. L'hémicellulose est un polymère hétérogène ramifié composé de chaînes de plusieurs sucres, il est constitué d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylène, liés par des liaisons $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans des substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses, (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique [42].

Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales. La décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260 °.

Liaison β (1 \rightarrow 4) des unités glucose.

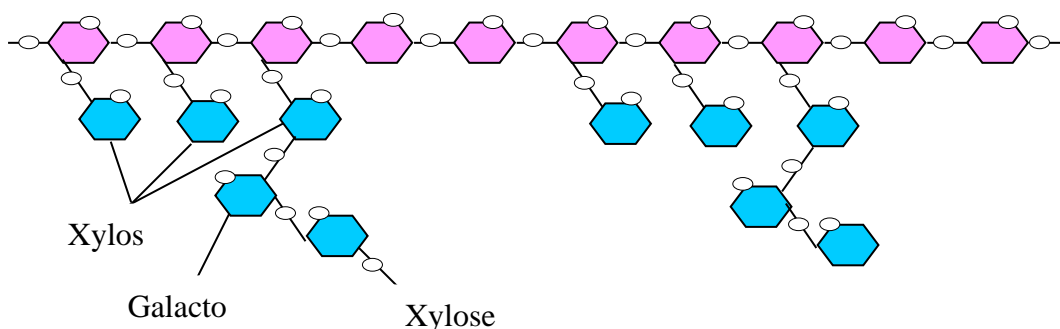


Figure 5 : **Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu**

II .4.1.4. La lignine

C'est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. On la trouve principalement dans les parois pecto-cellulosiques de certaines cellules végétales. Les lignines sont le deuxième biopolymère après la cellulose synthétisée sur la terre. La biomasse cumulée entre la cellulose et les lignines représente environ 70% de la biomasse totale. C'est un polymère insoluble dans l'eau.

La fraction de chaque monomère varie de façon importante en fonction de : la lignée végétale, l'espèce, l'organe, le tissu. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acide, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, étudiée par [44], dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0.388 mmol/g) est plus de trois fois supérieure à celle obtenue avec le CAC en poudre (0.13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques (PH = 5 , T = 30° C)[45]. Chacun des composants

décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique.

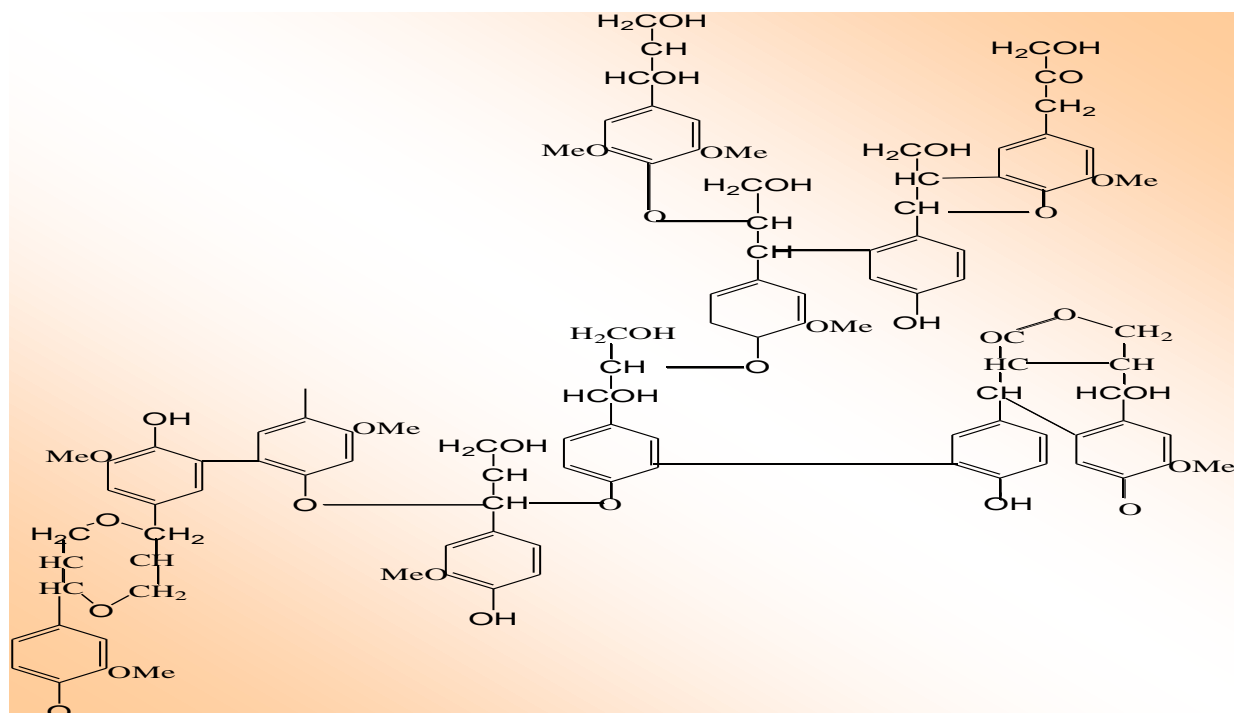


Figure 6: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [43].

II .4.1.5. La chitine

La chitine est un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [46]. Elle constitue le squelette de différents arthropodes comme les crustacés et les insectes et dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignon [37]. La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant son dérivé deacétylé, le chitosane, est plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. [37] montre une excellente capacité du chitosane pour la rétention des colorants.

II .4.1.6. Les fonctions de surface

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption [47]. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonction contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un

caractère acide du matériau, alors que la présence de fonction de type pyrone, chromènes ou carbonyles induit un caractère

basique [48]. Les fonctions carboxyliques de la pulpe de betterave, lui ont permis de fixer efficacement des ions métalliques tels, le plomb, le cuivre, le cadmium et le zinc [47]. En fait, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée, après contact du matériau avec le milieu fluide. En somme la connaissance des fonctions de surface permet d'établir des hypothèses quand aux types de liaisons susceptibles de se former lors des phénomènes d'adsorption.

II .4.1.7 Adsorbants étudiés

Dans la présente étude nous avons choisis de valoriser deux biosorbants, les feuilles du prunier et d'artichauts.

Le prunier est arbre fruitier à feuillage caduque, appartenant au genre prunus de la famille des rosacées, cultivé pour ces fruits les prunes, depuis la plus haute antiquité en Asie et au moyen orient et la période des croisades en Europe, le genre prunus regroupe plus de 200 espèces d'arbre d'arbuste.



Figure 7: feuilles du prunier

L'artichaut: est un chardon domestique et cultivé de l'espèce cynara cardunculus, appartenant à la famille des astéracées, composés.

Les feuilles d'artichauts présentent plusieurs vertus pour la santé, la plus connue est la baisse

du cholestérol qu'il procure dans le sang, les feuilles aident également à protéger le foie et stimule la vésicule biliaire, cela grâce à des acides phénoliques, et au flavonoïdes et à l'acide cyrarine, existant dans les feuilles.



Figure 8: feuilles d'artichaut

Chapitre III : Caractérisation du biosorbant

III.1.Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse de l'adsorbant peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, l'iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [49]. L'adsorption de l'azote par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique total, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

III.2. Descriptions des différentes techniques de caractérisation

III.2.1. Détermination de la surface spécifique

Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [50].

III.2.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_I constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

ou

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C 'est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (3)$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C-1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

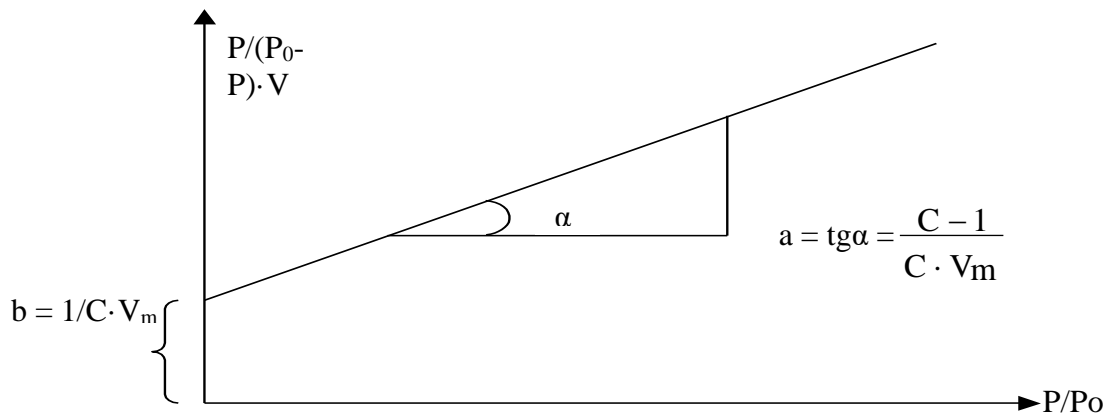


Figure 9. Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (4)$$

où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (5)$$

où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (6)$$

où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

III.2. 3. Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés par un gramme de charbon actif, lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

III.2.4. 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 lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [51]. 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 130 \AA^2 [52]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [52].

III.2.5. Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques toxiques dans

l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif.

III.2.6. Le point de charge nulle (pH pznpc)

La charge de surface d'un sorbant, résultant des équilibres acido-basiques, dépend du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le matériau est en contact. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point charge nulle pH pznpc (point of zero net proton charge). Il définit le pH pour lequel la charge de surface, liée aux échanges de protons, s'annule. Le pH pznpc caractérise alors l'acidité ou l'alcalinité de la surface. A pH inférieur au pH pznpc, la charge de surface est globalement positive (acidité) et à pH supérieur au pH pznpc, elle est négative (alcalinité) et, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [53].

Selon [54], l'alcalinité favoriserait l'adsorption de substances électropositives.

III.2.7. Analyse FTIR

III.2.7.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun »[54]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

III.2.7.2. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^3 m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

III.2.7.3. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques.

L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule, de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [55].

Chapitre V : Expérimentation

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser des biomasses végétales locales en l'occurrence les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut en vue de l'élimination de certains polluants organiques. Elles sont des matériaux écologiques existant en grande quantité dans la nature et constituant ainsi une ressource renouvelable, ces matériaux ont dans leur composition une quantité variable de cellulose. Nous nous sommes intéressés au bleu de méthylène et au jaune de Supranol comme polluants car ils sont des colorants de synthèse largement utilisés dans les industries de textile algérienne. Ils sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

V.1. Préparation de l'adsorbant

V.1.1. Broyage et tamisage

Les feuilles de pruniers et d'artichauts sont lavées avec de l'eau distillée et séchées à 120°C pendant une nuit, elles sont broyées dans un broyeur pendant un temps suffisant pour réduire les dimensions de grains. Les particules dont le diamètre est inférieur à 0.071 mm ont été sélectionnées par tamisage.

V.2. Caractérisation des adsorbants

Il est très important de caractériser les feuilles du prunier et d'artichaut avant leurs applications pour l'élimination des deux polluants choisis.

V.2.1. Analyse AFITR

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatique.

V.2.1.1. Préparation des échantillons

L'adsorbant est mélangé intimement à une quantité de bromure de potassium de 10 à 100 fois plus élevée dans un mortier en Agathe et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente, le bromure de potassium n'induit pas de bandes additionnelles. Les spectres sont enregistrés en absorbance dans l'intervalle de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre IR Spectroscopy Software (Perkin Elmer).

V.2.1.2. Identification du spectre IR

Les figures 17 et 18 représentent les spectres infrarouges pour les deux matériaux utilisés.

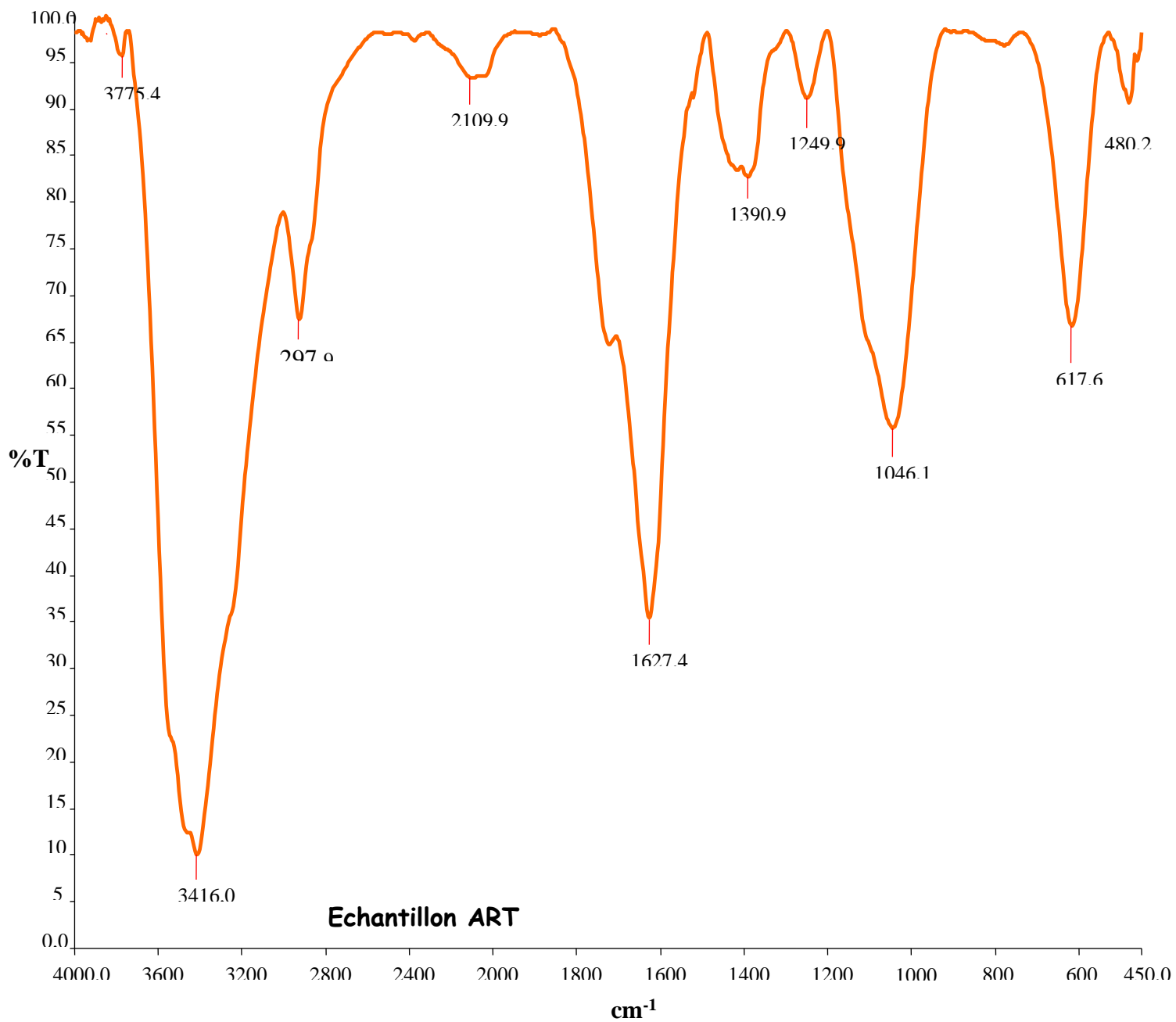


Figure 17 : Spectre infra rouge pour les feuilles d'artichaut.

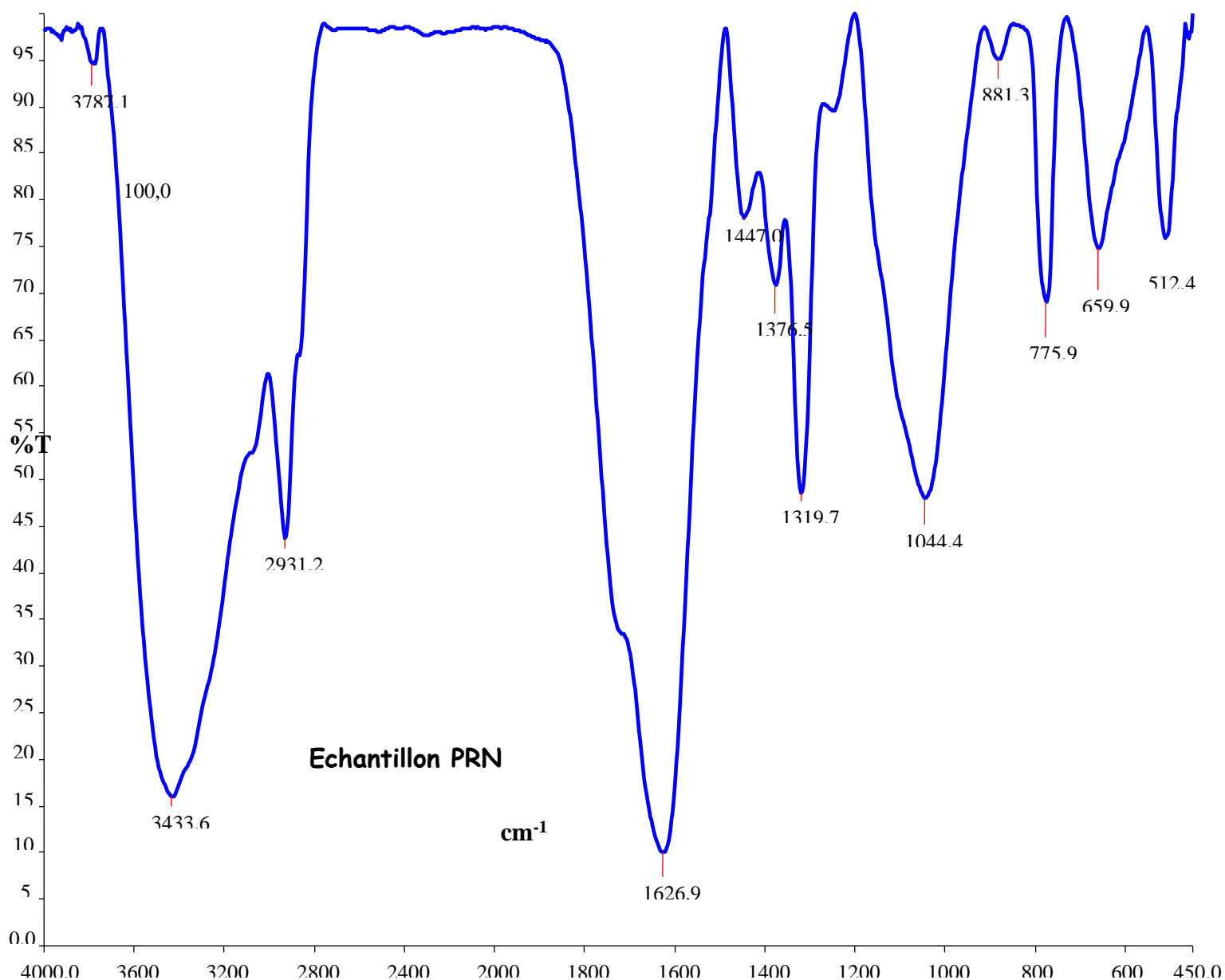


Figure 18 : Spectre infra rouge pour les feuilles prunier

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Les pics observés sont :

Pour les feuilles du prunier

- A 659.9 et 775.9 cm⁻¹ suggèrent l'existence des groupements halogènes C-X avec X=F, Cl, Br ou I).
- Dans le domaine de 1000-1500 cm⁻¹ on observe plusieurs spectres d'absorption correspondant à la vibration de la liaison C-N.

- Un pic observé à 1044.4 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de C-O représente des groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques.
- Dans le domaine $1400-1800\text{ cm}^{-1}$, des pics dominants et assez nets sont observés autour de 1447.0 et 1626.9 cm^{-1} , ils peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des doubles liaisons et des vibrations de déformation des liaisons N-H pour les groupements carbonyles.
- Le domaine $3200-2000\text{ cm}^{-1}$ est dominé par deux bandes de 2860.0 et 2931.2 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations C-H.
- Un pic assez large et net à 3433.6 cm^{-1} et un pic de faible intensité à 3787.1 cm^{-1} qui révèlent la présence de fonctions alcools (liaisons O-H, N-H) éventuellement phénoliques et /ou des fonctions amines primaires ou secondaires.

Pour les feuilles d'artichaut

- Un pic intense et net à 3416.0 cm^{-1} et un pic de faible intensité à 2927.9 cm^{-1} qui révèlent la présence de fonctions alcools (liaisons O-H, N-H) éventuellement phénoliques et /ou des fonctions amines primaires ou secondaires.
- Un pic est observé à 2927.9 correspondant à la liaison de valence C-H.
- Dans le domaine de 1400 et 1800 apparaissent deux pics, l'un à 1627.4 correspondant à la liaison N-H, un autre pic à 1730.7 correspondant à la liaison de valence de C=O.
- Un pic intense et net apparaît à 1046.1 correspondant à la vibration d'élongation de C-O des groupements alcooliques ou phénoliques.
- Dans le domaine de $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ on observe un pic assez net à 1390.9 correspondant à la vibration de la liaison C-N.
- Un pic assez net est observé à 617.6 , suggère l'existence des groupements halogènes C-X avec X=F, Cl, Br ou I).

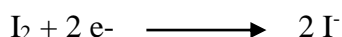
V.2.2. Indice d'iode

V.2.2.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N [72].

V.2.2.2. Méthode iodométrique

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 :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



V.2.2.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

V.2.2.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque adsorbant, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (21)$$

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

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (22)$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (23)$$

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants. Afin de comparer les deux adsorbants, nous avons mesuré cet indice pour ces adsorbants et les avons regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4. Valeurs de l'indice d'iode pour les deux adsorbants.

Adsorbant	Indice d'iode (mg/g)
Feuilles du prunier	369.82
Feuilles d'artichauts	263.48

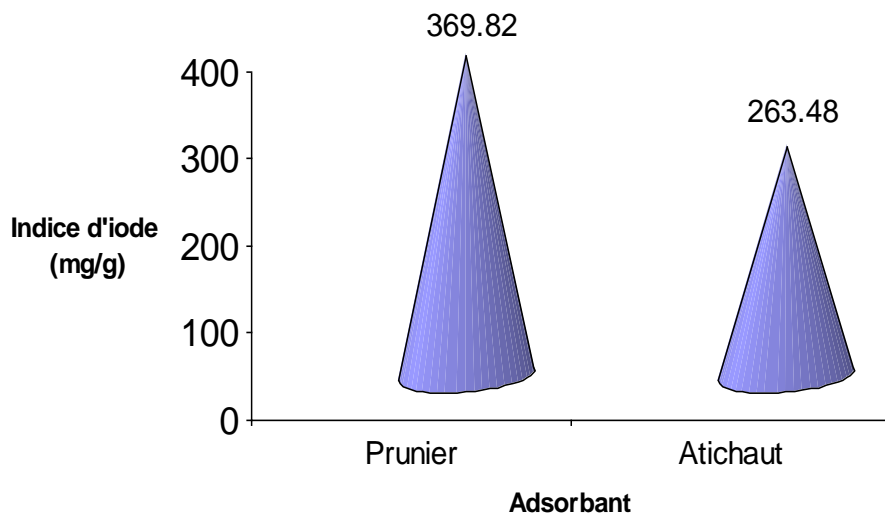


Figure 19. Valeurs de l'indice d'iode des deux adsorbants étudiés.

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des adsorbants. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu par les feuilles du prunier, ces valeurs obtenues montrent que ces biosorbants présentent une microporosité moyenne.

V.2.5. 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. La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (29)$$

Avec :

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g)

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

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$).

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

M_m : masse molaire du Bleu de Méthylène ($319.86g/mol$).

Tableau 5. Surface disponible au Bleu de méthylène pour les différents adsorbants

Adsorbant	$S_{(BM)}$ (m^2/g)
feuilles du prunier	311
feuilles d'artichauts	320

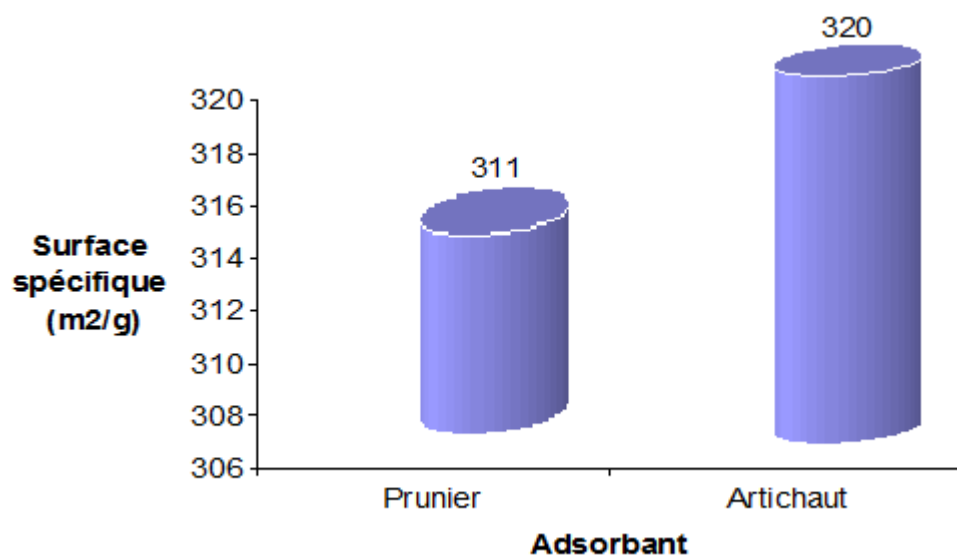


Figure 20. Valeurs de la surface spécifique accessible au BM des deux adsorbants étudiés.

V.2.6. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé.

Tableau 6. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les deux adsorbants.

Adsorbants	Indice_(BM) (m^2/g)
Les feuilles du prunier	60
Les feuilles d'artichauts	62

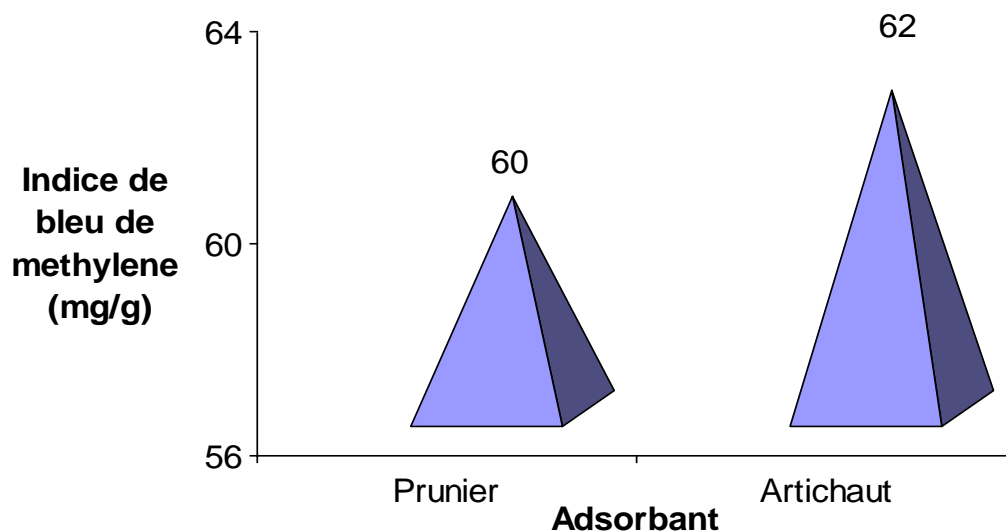


Figure 21. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

L'indice de bleu de méthylène représente les mésopores existant à la surface de l'adsorbant, les résultats montrent que les deux adsorbants présentent presque un même indice de bleu de méthylène, donc une même mésoporosité.

V.2.7. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

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

V.2.7.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré, une masse de 0.15 g d'adsorbant est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH.

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} de l'adsorbant. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 7 et leur représentation graphique est sur la figure 22.

Tableau 7. Point de charge zéro des différents adsorbants.

Adsorbants	pH _{pcz}
Les feuilles du prunier	6,7
Les feuilles d'artichaut	3,5

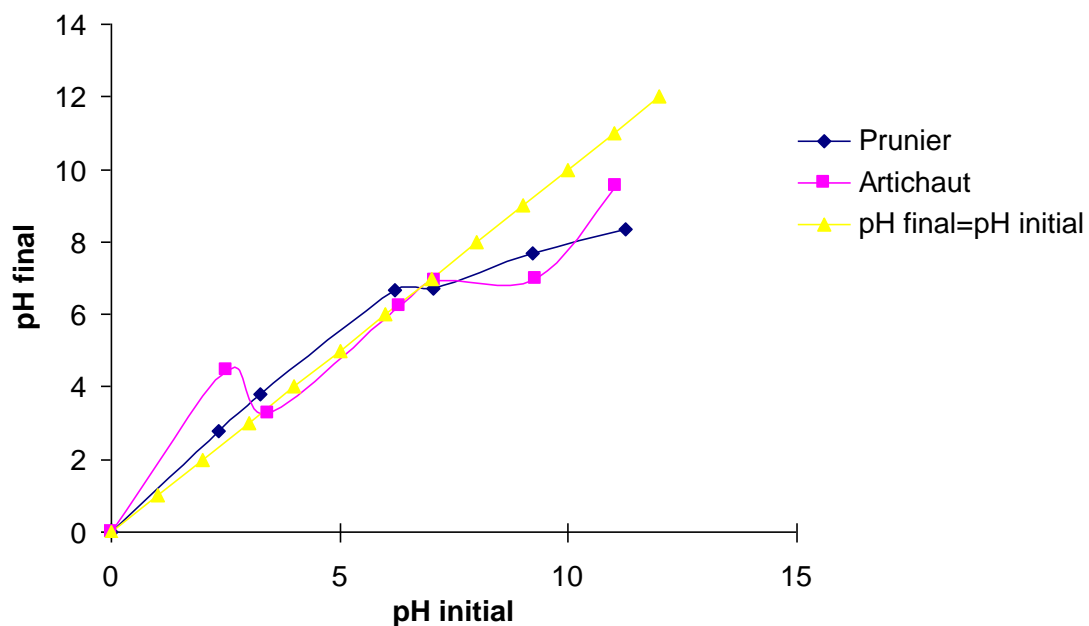


Figure 22: Représentation du pH_{pcz} pour les feuilles du prunier et d'artichaut à l'état naturel.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas.

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

V.3. Choix des molécules étudiées

Notre choix s'est porté sur deux polluants organiques qui sont le bleu de méthylène et le jaune de Supranol (4GL) d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent de plus, des groupements chimiques variés. L'utilisation de ces deux polluants a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation.

V.3.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution [73].

Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un anti-stress, une goutte, lors de l'introduction de nouveau poissons, peut éviter l'apparition de maladies dues au stress (nous remarquons que lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson).

V.3.1.1. Propriétés physico-chimiques

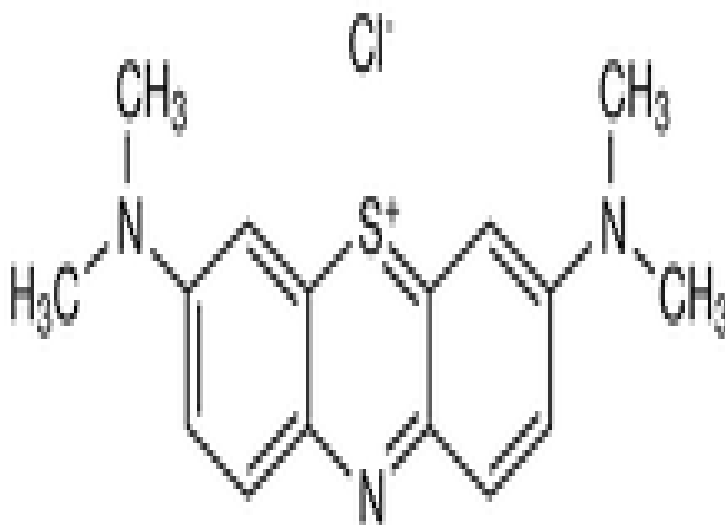


Figure 23: Structure du bleu de méthylène

Tableau 8. Quelques propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Propriétés	Bleu de Méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319.86 g/mole
Température de fusion	180 °C
λ_{max}	665 nm
Etat physique	solide
Caractérisation chimique	Colorant basique cationique
Etat	poudreux
Couleur	Bleu foncé
Odeur	inodore
Solubilité à 20°C	dans l'eau 50g/L
	dans l'éthanol 10g/L
Densité apparente	400 kg/m ³ à 600 kg/m ³

V.3.1.2. Utilisation

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [73].

De même, de nombreux colorants susceptibles de fixer les ions H⁺ peuvent être utilisés pour des extractions donnant ainsi des composés colorés qui facilitent des dosages spectrophotométriques. Les colorants les plus utilisés sont: La rhodamine B, le vert brillant, le violet de méthyle, le violet cristallisé, la fuchsine, le bleu de méthylène, la safranine T, et le vert de

malachite [74,75].

V.3.1.3 Toxicité

En cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérigènes. La prise en charge immédiate du problème est prioritaire mais doit prendre en compte le risque systémique qui conditionne le pronostic :

- Traitement évacuateur par aspiration naso-gastrique.
- Traitement spécifique avec le N-acétylcystéine qui neutralise les métabolites réactifs.

V.3.2. Jaune de Supranol (4GL)

Le Jaune de Supranol nous a été fourni par les industriels de la SOITEX de Tlemcen (Soie et Textile), il est synthétisé et commercialisé par l'entreprise CIBA sous une appellation codée et commercialisée : Jaune de Supranol, mais comme tout produit rentrant dans la cadre d'un procédé de fabrication, aucune indication n'a été donnée au sujet de sa structure chimique. Le Jaune de Supranol est un colorant acide, soluble dans l'eau, destiné à la teinture des fibres protéiques et de polyamide. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques selon leur structure chimique ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques.

Tableau 9 : Quelques propriétés physico-chimiques du Jaune de Supranol.

Propriétés	Jaune de Supranol (4GL)
Numéro de CAS	8005-52-5
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$
Masse moléculaire	452g/mol
λ_{max}	405(nm)
pKa	6.4
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	poudreux
Couleur	jaune
Odeur	inodore
Solubilité	120g/L (90°C)

V.4. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. En analyse

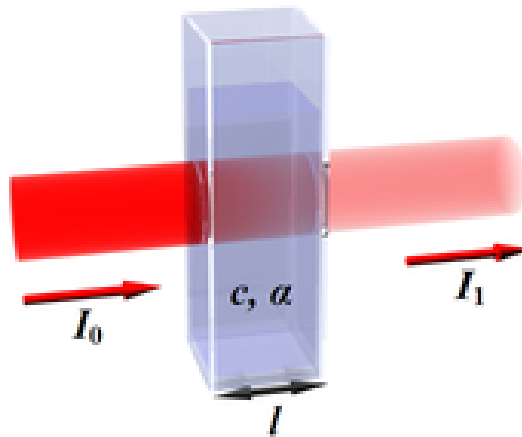
spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon : elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

V.4.1 Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

V.4.1.1. 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

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell$$

avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ: épaisseur de la cuve.

V.4.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Jaune de Supranol et du Bleu de Méthylène par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 405 nm pour le Jaune de Supranol et 665 nm pour le Bleu de Méthylène.

Pour les deux composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées. Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol et du Bleu de Méthylène. Les résultats des absorbances sont regroupés dans les tableaux 10 et 11 et représentés graphiquement sur les figures 24 et 25.

V.4.2.1. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène

Tableau 10: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$

Echantillon	0	1	2	3	4	5	6	7
Co (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7
Absorbance	0	0.158	0.356	0.50	0.677	0.838	1.038	1.163

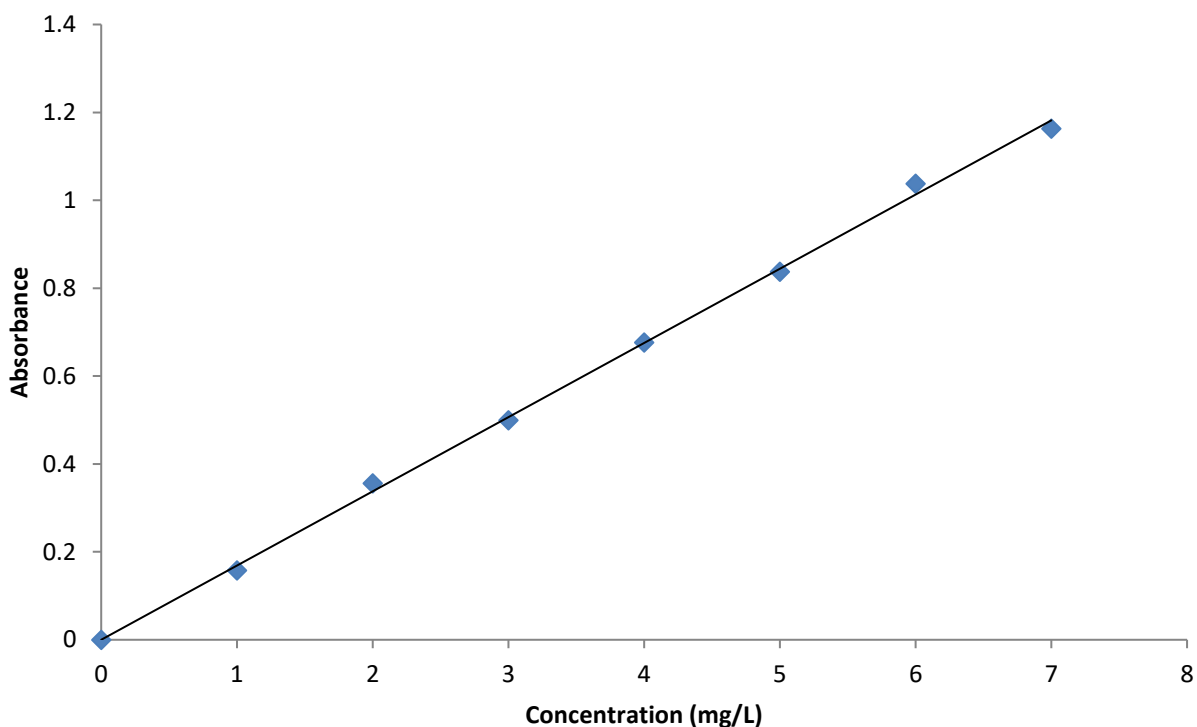


Figure 24 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A = 0,1688 C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

V.4.2.2. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol

Tableau 11. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$).

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C₀ (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	0.00	0.012	0.023	0.034	0.049	0.069	0.08	0.098	0.12	0.128

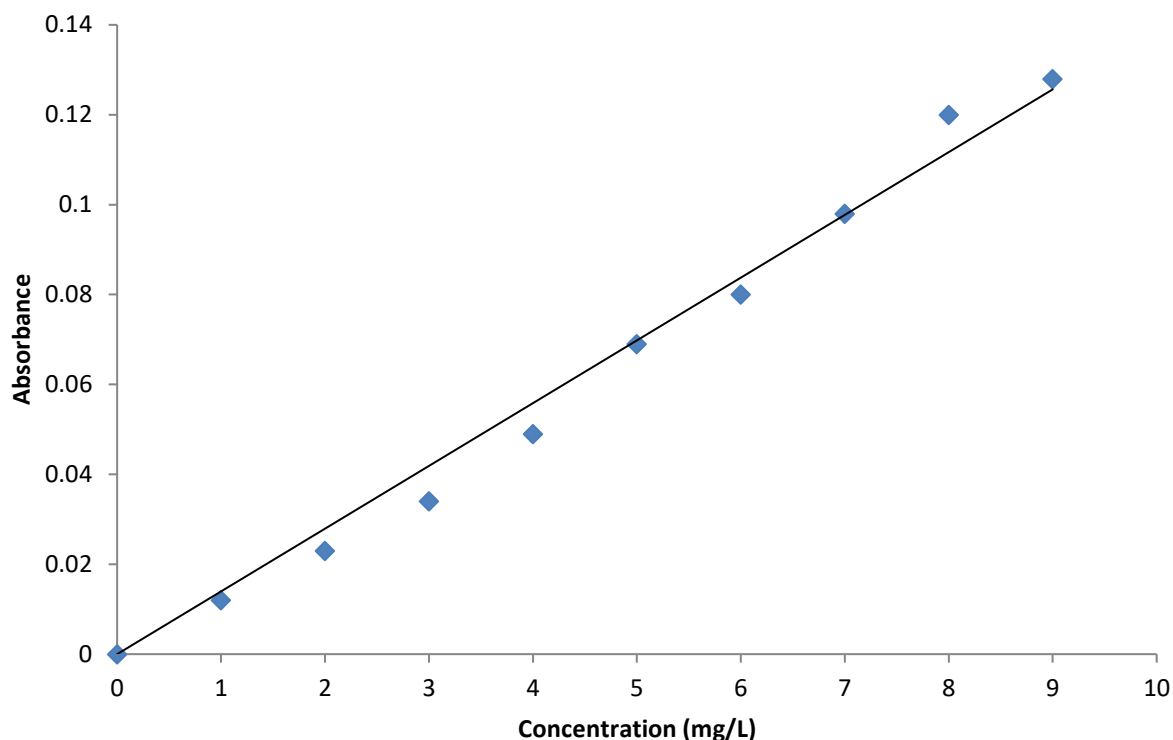


Figure 25. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A = 0.0134 C$ pour déterminer la concentration en Jaune de Supranol d'une solution donnée.

V.5. Tests d'adsorption

V.5. 1. Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés de la solution concernée de concentrations connues choisies arbitrairement pour le bleu de méthylène et le Jaune de supranol mélangée avec 0,1 g de chacun des adsorbants à température constante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant d'une demi-heure à 6 heures. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type Hettich Zentrifigen D 78532 Tuttigen, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (Optizen 2120).

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 12 et 13 et représentés graphiquement sur les figures 26 et 27.

Tableau 12: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.

Temps(min)	15	30	60	120	180	240
------------	----	----	----	-----	-----	-----

Co=100 mg/L						
Abs	0.233	0.222	0.316	0.302	0.231	0.184
Ceq(mg/L)	1.39	1.32	1.88	1.80	1.38	1.10
Taux d'élimination(%)	98.61	98.68	98.12	98.20	98.63	98.90
Co=200 mg/L						
Abs	0.202	0.174	0.163	0.168	0.154	0.173
Ceq(mg/L)	1.20	1.04	0.97	1.00	0.92	1.03
Taux d'élimination(%)	99.40	99.48	99.51	99.50	99.54	99.49

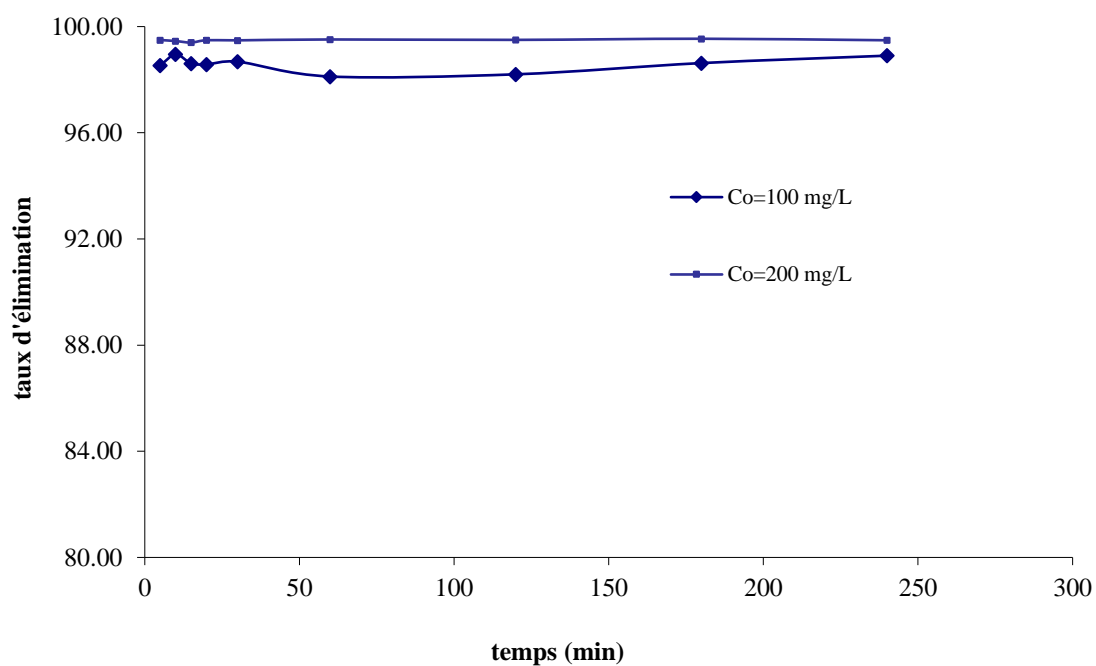


Figure 26 : Effet du temps sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.

Tableau 13 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

temps(min)	30	60	120	180	240
Co=100(mg/L)					
Abs	0.391	0.34	0.327	0.391	0.407
Ceq(mg/L)		2.024	1.946	2.327	2.423

	2.327				
Taux d'élimination(%)	97.67	97.98	98.05	97.67	97.58
Co=200 mg/L					
Abs	0.248	0.205	0.188	0.19	0.175
Ceq(mg/L)	14.762	12.202	11.190	11.310	10.417
Taux d'élimination(%)	92.62	93.90	94.40	94.35	94.79

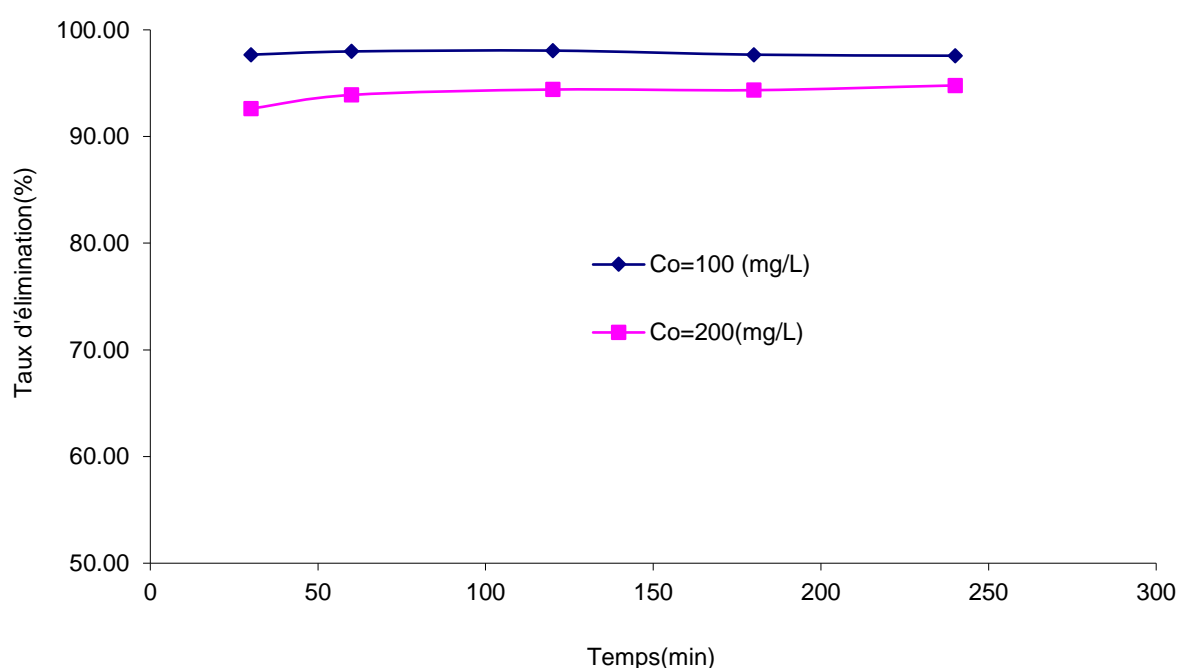


Figure 27: Effet du temps sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut

On constate d'après les figure 26 et 27 que le taux d'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état brut augmente avec le temps jusqu'à obtention d'un palier de saturation correspondant à un temps de une heure pour les feuilles du prunier et deux heures pour les feuilles d'artichaut où ce pourcentage ne change plus. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbé d'une heure, et deux heures temps supposés suffisant pour ce système.

V.5.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose de l'adsorbant est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée

pour prédire le cout de l'adsorbant par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution a étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4g d'adsorbants étudiés 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 taux d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 14 et 15 et représentés graphiquement sur les figures 28 et 29.

Tableau 14: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier a l'état brut. $C_0=100$ mg/L

Dose (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0.348	0.148	0.102	0.109	0.097
Céq(mg/L)	2.07	0.88	0.61	0.65	0.58
Taux d'élimination (%)	97.929	99.119	99.393	99.351	99.423

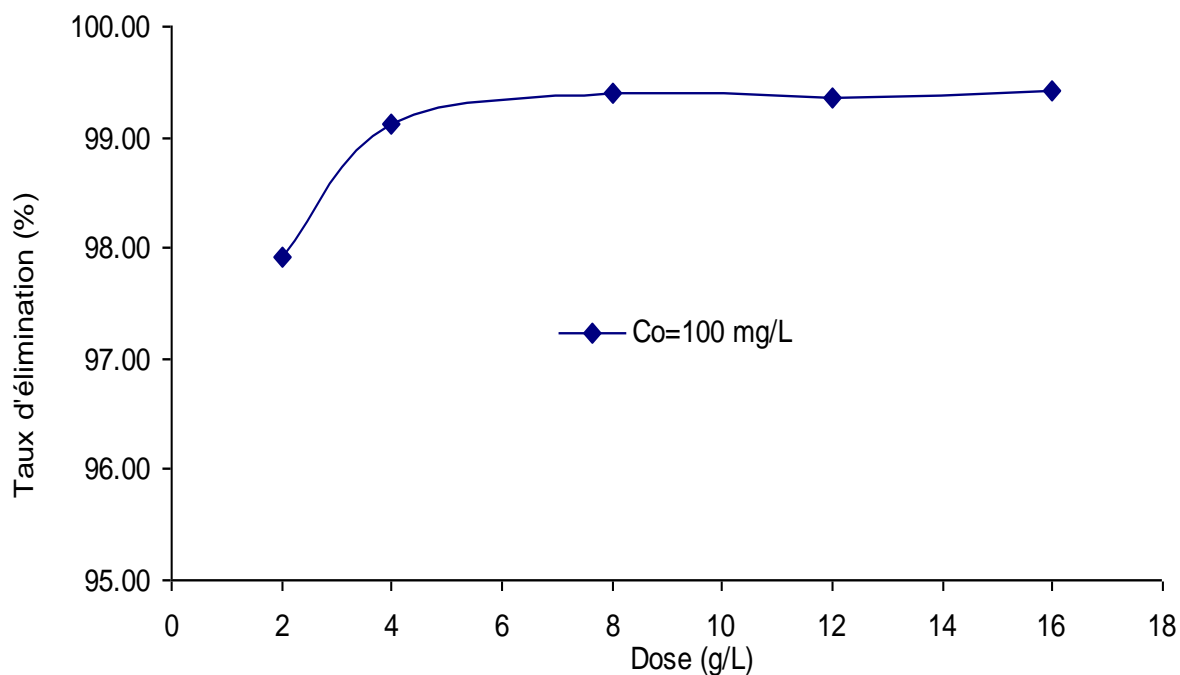


Figure 28: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier a l'état brut.

Tableau 15: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut l'état brut. $C_0=100$ mg/L

Dose(g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0.116	0.506	0.251	0.192	0.155
Ceq(mg/L)	6.905	3.012	1.494	1.143	0.923
Taux d'élimination(%)	93.10	96.99	98.51	98.86	99.08

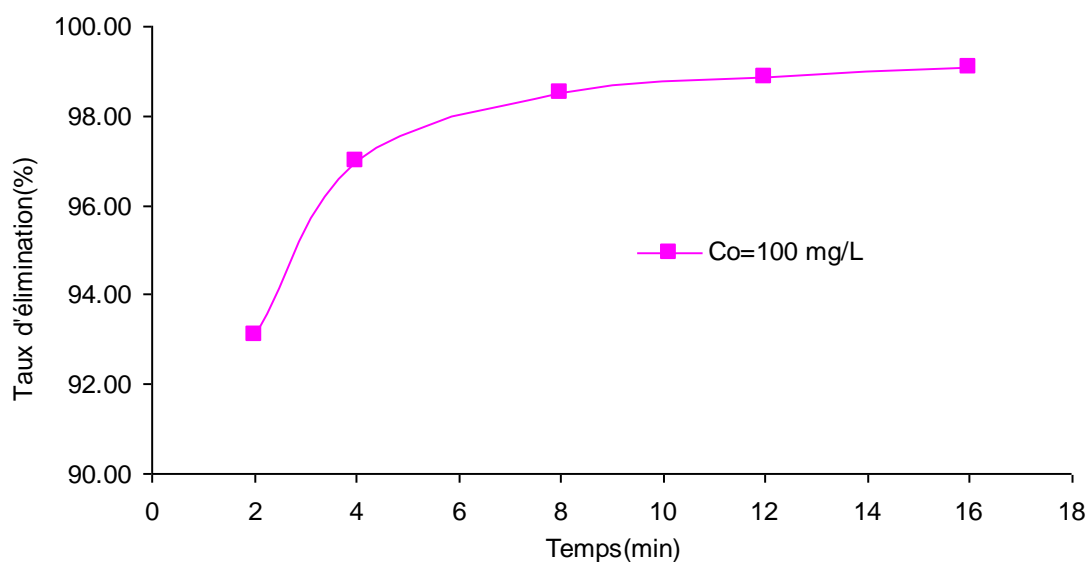


Figure 29: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut l'état brut.

Les figures 28 et 29 montrent qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbat et que l'adsorption est maximale pour une dose de l'adsorbant de 8 g/L pour les deux substances étudiées.

Par conséquent nous allons prendre cette dose pour toutes les expériences d'adsorption.

V.5.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [76, 77,78].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [79].

Cependant, la charge de surface des deux biosorbants peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de solution connue de bleu de méthylène, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre de feuilles de prunier données ainsi que les feuilles d'artichaut.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'adsorption du bleu de méthylène une gamme de pH acide de 2, 4 et 6 qui est le pH de la solution du bleu de méthylène, une gamme de pH basique de 8, 9 et 11 et finalement le pH neutre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du bleu de méthylène en fonction du pH sont rassemblés dans les tableaux 16 et 17 et représentés graphiquement dans les figures 30 et 31.

Tableau 16: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène par Les feuilles du prunier à l'état naturel. Co=100 mg/L

pH	2	4	6	8	9	11
----	---	---	---	---	---	----

Abs	0.115	0.089	0.092	0.104	0.086	0.157
Ceq(mg/L)	6.82	0.53	0.55	0.62	0.51	0.93
Taux d'élimination(%)	93.18	99.47	99.45	99.38	99.49	99.07

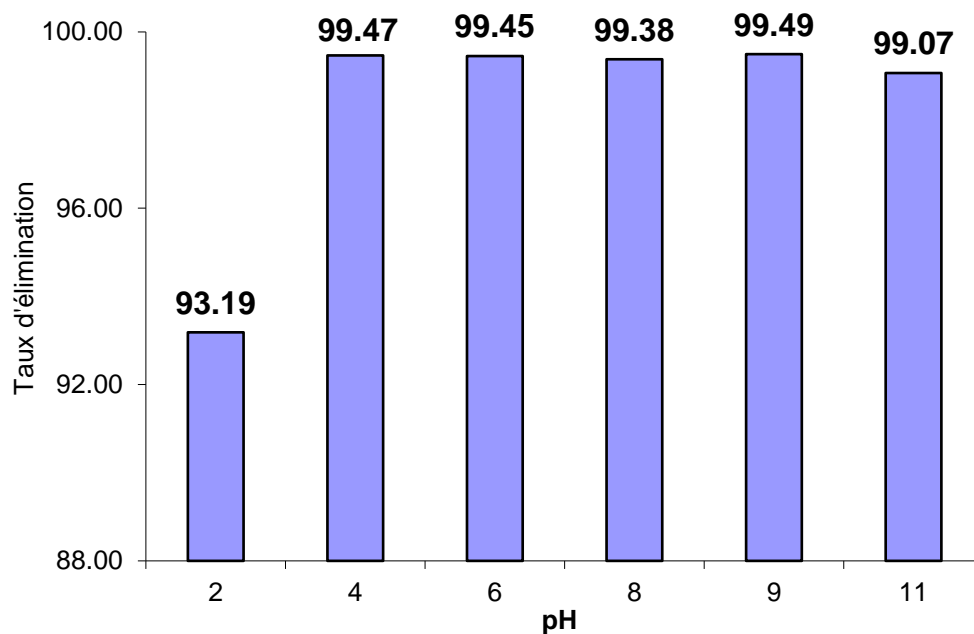


Figure 30 : Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du pH pour les feuilles du prunier a l'état naturel.

Le taux d'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier atteint son maximum à un pH 9 (99.49) mais on peut travailler avec le pH initial puisque le taux d'élimination est de 99% pour tout les pH.

Tableau 17: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène par Les feuilles d'artichaut à l'état naturel. $C_o=100 \text{ mg/L}$

pH	2.18	4.11	6.04	6.46	7.23	8.03	9.2	11.13
----	------	------	------	------	------	------	-----	-------

Abs	0.305	0.328	0.319	0.28	0.301	0.272	0.225	0.127
Ceq(mg/L)	1.82	1.95	1.90	1.67	1.79	1.62	1.34	0.76
Taux d'élimination	98.18	98.05	98.10	98.33	98.21	98.38	98.66	99.24

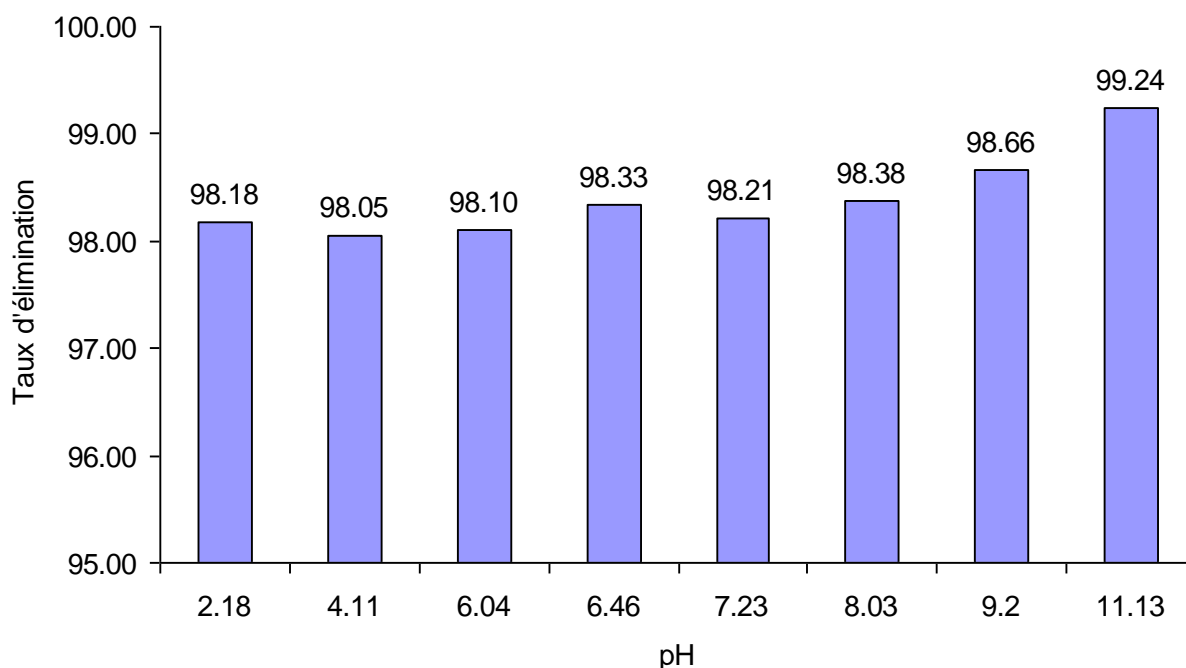


Figure 31. Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du pH pour les feuilles d'artichaut a l'état naturel.

La figure (31) montre que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH de 11.13 (99.24) ; c'est à ce pH que va être établie l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

V.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [76, 77,78, 79]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les feuilles du prunier et d'artichaut, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du bleu de méthylène auxquelles nous avons ajouté une masse du prunier en poudre ainsi que les artichaut, sont placés dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à 25 ; 30 et

40°C, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 18 et 19 et représenté sur les figures 32 et 33

Tableau 18: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

Température (K)		298	303	313
T^{-1} (K ⁻¹)		0,0032	0.0034	0.0034
Les feuilles du prunier	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0.153	0.169	0.196
	Ceq (mg/L)	0.905	1.000	1.160
	Taux d'élimination (%)	99.09	99.00	98.84
	LnK _d	2.62	2.52	2.37
Les feuilles d'artichaut	Co (mg/L)	75	75	75
	Abs	0.120	0.116	0.110
	Ceq (mg/L)	0.714	0.690	0.655
	Taux d'élimination (%)	99.05	99.08	99.13
	LnK _d	2.56	2.59	2.65

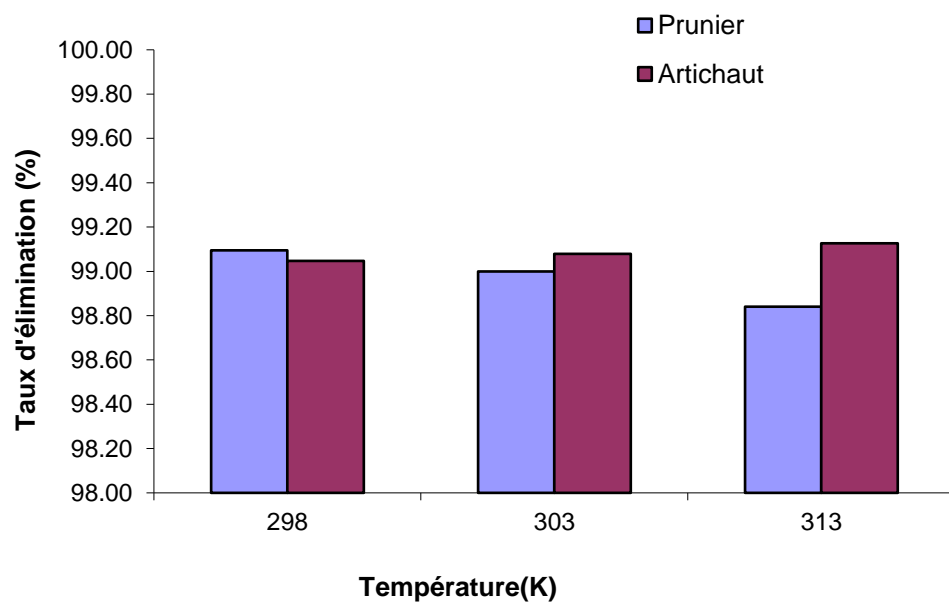


Figure 32: Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

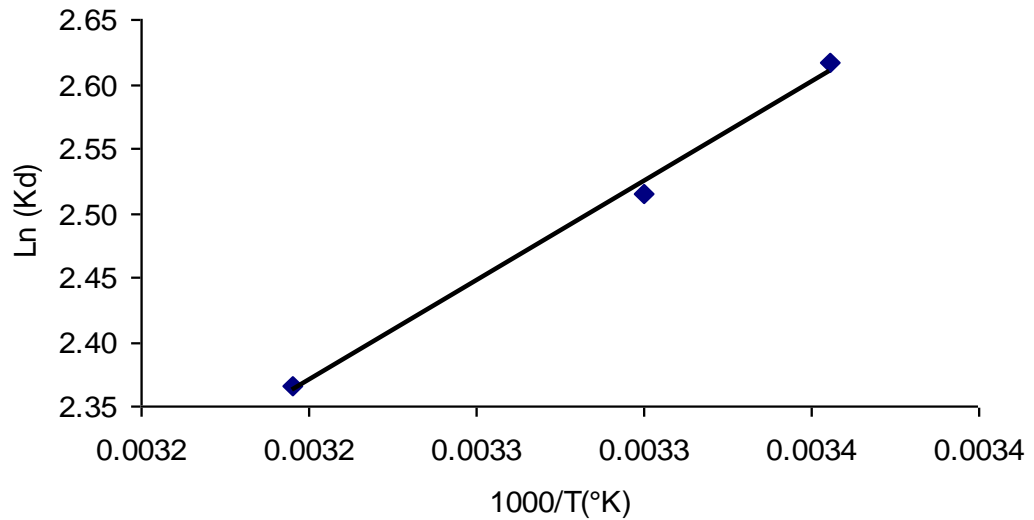


Figure 33: Evolution de Ln K_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène Par les feuilles du prunier.

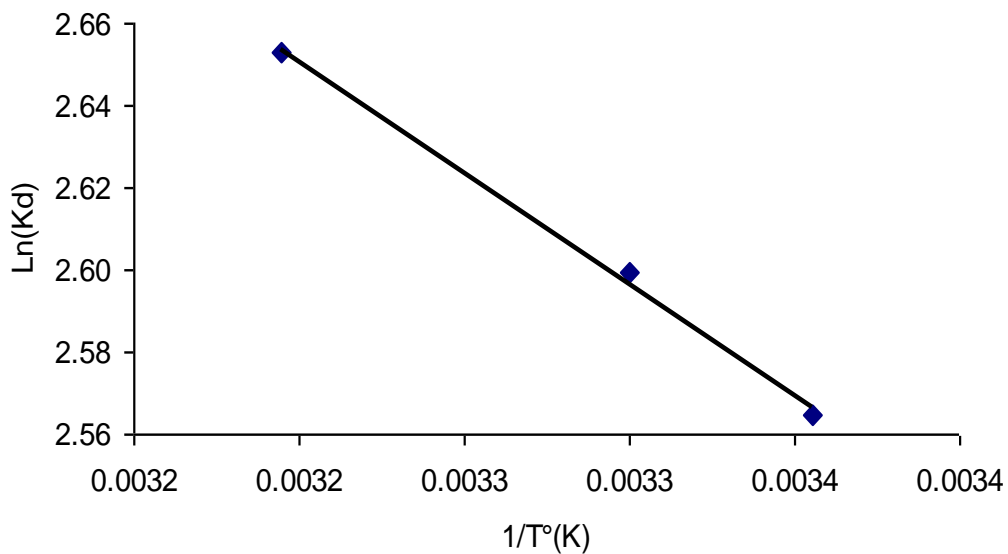


Figure 34: Evolution de Ln K_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène Par les feuilles d'artichaut.

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption pour les feuilles d'artichaut. En effet, lorsque la température augmente, on assiste à une augmentation de la capacité d'élimination et l'inverse pour les feuilles du prunier. Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

V.5.4.1. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène

Tableau 19: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et d'artichaut à différent température.

Type de charbon	Equation	ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K)
		T=298 K	T=303 K	T=313K		
Feuilles du prunier	Y=1538.3x-2.552 R2=0.99	-6.52	-6.41	-6.20	-12.78	-0.021
Feuilles d'artichaut	Y=-541.06x+4.3823 R2=0.99	-6.22	-6.40	-6.76	4.50	0.036

L'examen de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les deux adsorbants étudiés, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$).

L'effet de la température sur l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier, à montré que le processus est exothermique ($\Delta H < 0$) et la valeur positive de ΔH pour les feuilles d'artichaut à montré que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour les deux adsorbants confirment bien que les interactions avec le bleu de méthylène sont de nature physique (adsorption physique ($\Delta H < 50$ KJ/mol)). La valeur négative de l'entropie dans le cas du prunier confirme bien que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption.

V.5.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.....etc.

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL des solutions filles connues de concentration qui varient entre 50 à 1200 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbé (x/m) est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (a)$$

Où

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

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

V : volume d'adsorbant (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 1 et 2 (annexe A) et représentés graphiquement dans les figures 35 à 36.

V.5.5.1 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

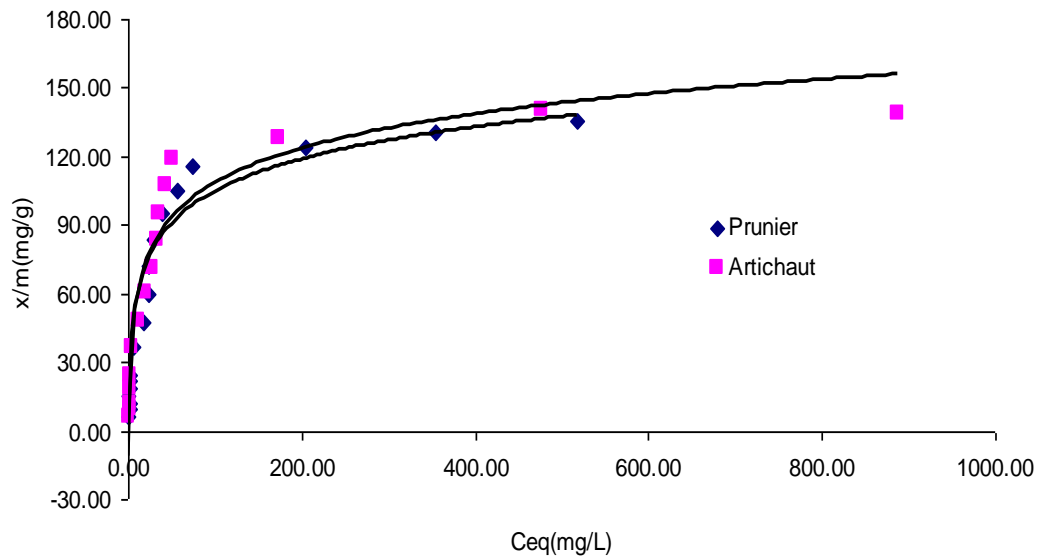


Figure 35 : Adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du Prunier et les feuilles d'artichaut.

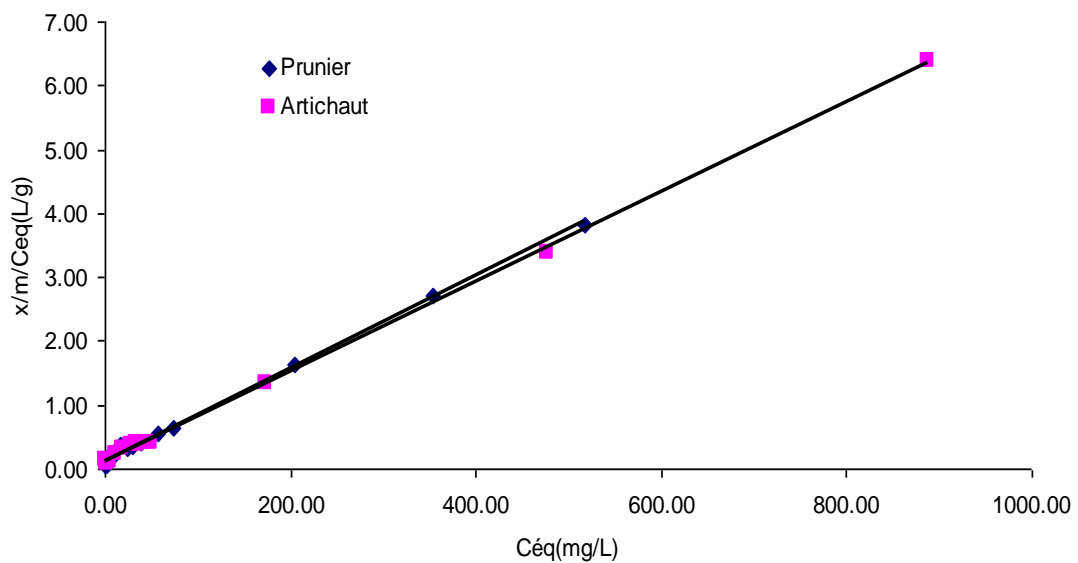


Figure 36 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut.

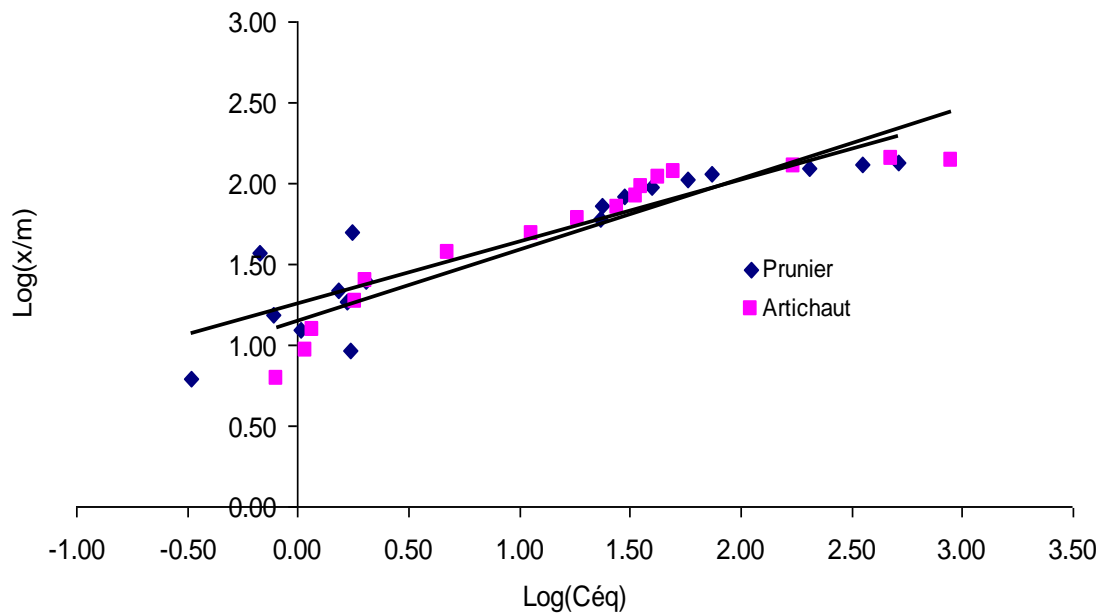


Figure 37: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut.

La figure 35 nous montre que :

- la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

Tableau 20 : Constante de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène

Système	Equation de Freundlich	n	K	R ²
Feuilles du prunier	$Y=0.4307x+1.1591$	3.32	14.42	0.91
Feuilles d'artichaut	$Y=0.4409x+1.1431$	2.27	13.90	0.86

**Tabl
eau**

21 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R ²
---------	----------------------	----------	----------	----------------

Feuilles du prunier	$Y= 0.0072x+0.122$	138.89	0.059	0.99
Feuilles d'artichaut	$Y= 0.007x+0.1179$	142.86	0.060	0.99

La linéarité des droites de la figures 36 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour les deux adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène obtenu pour les deux adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 138.89 mg/g du bleu de méthylène a été obtenue pour les feuilles du prunier et 142.86mg/g a été obtenue pour les feuilles d'artichaut, ces deux valeurs montre que ces deux biosorbants ont un bon potentiel d'adsorption on comparaison de la valeur de littérature des feuilles de phœnix. (86.9 mg/g) [35].

Nous pouvons dire que cette adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut est due probablement à la présence d'une certaine porosité et peut être expliqué aussi par une attraction électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du bleu de méthylène.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire la surface étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface de l'adsorbant car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement.

V.5.6. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque biosorbants.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux adsorbants a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier), pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire. Nous présentons à titre d'exemple la représentation graphique des deux modèles de cinétique pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut (figures 38 à 44), et les résultats de cinétique des deux substances étudiées, sont regroupés sous forme tabulaire dans l'annexe C.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre obtenus pour les deux systèmes sont présentés dans le tableau 22.

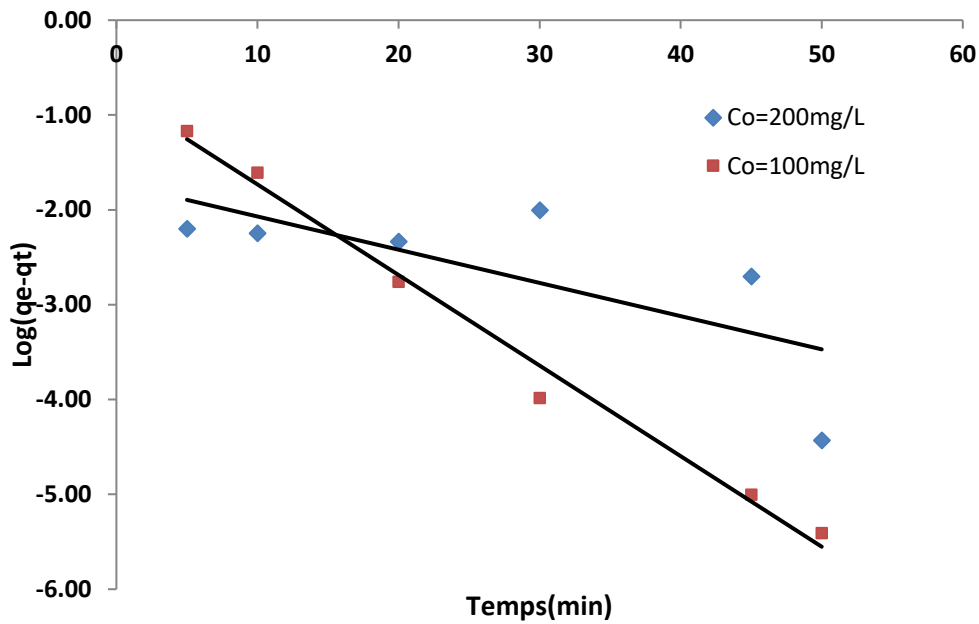


Figure 38. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.

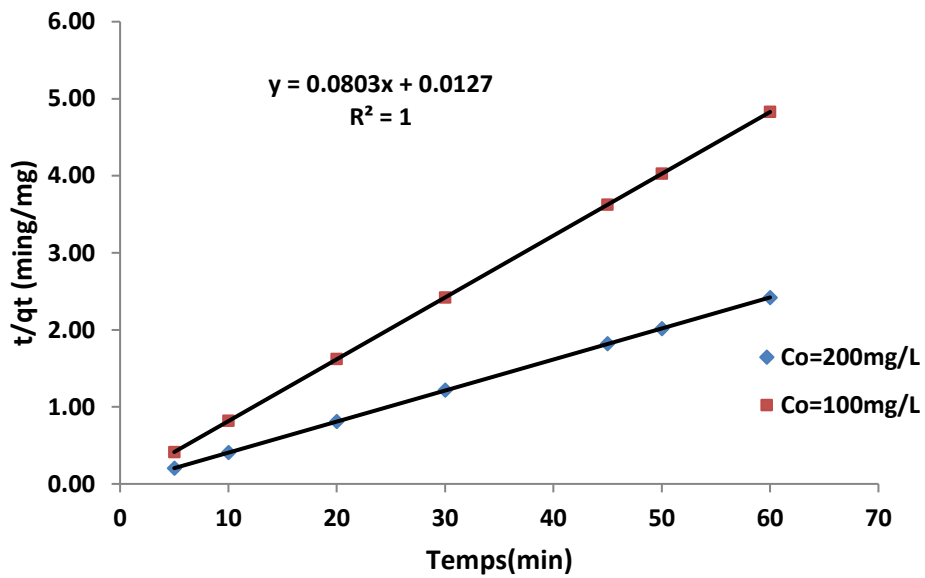


Figure 39. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.

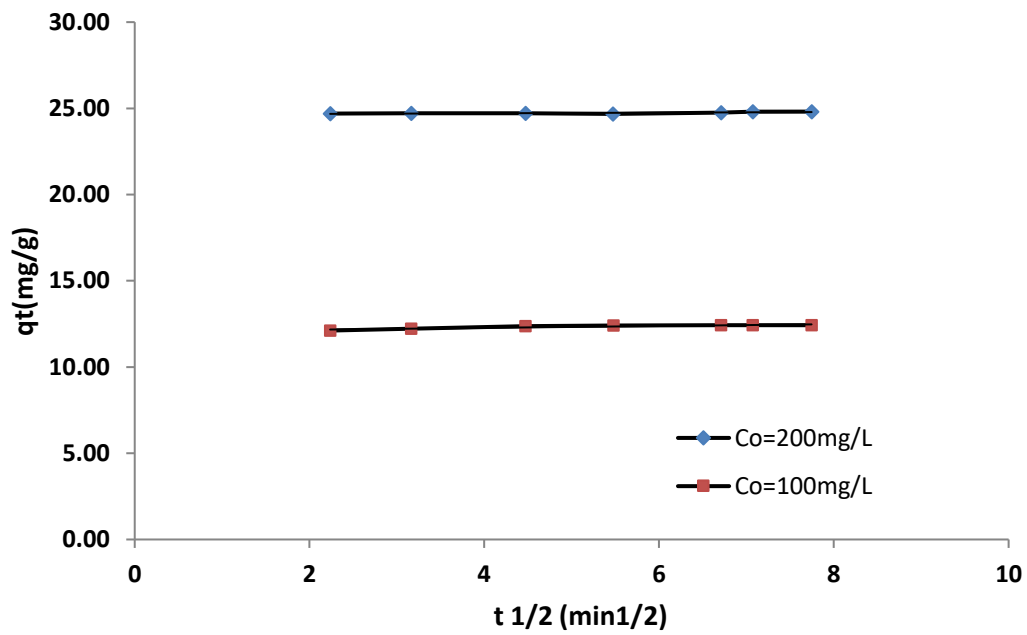


Figure 40. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier

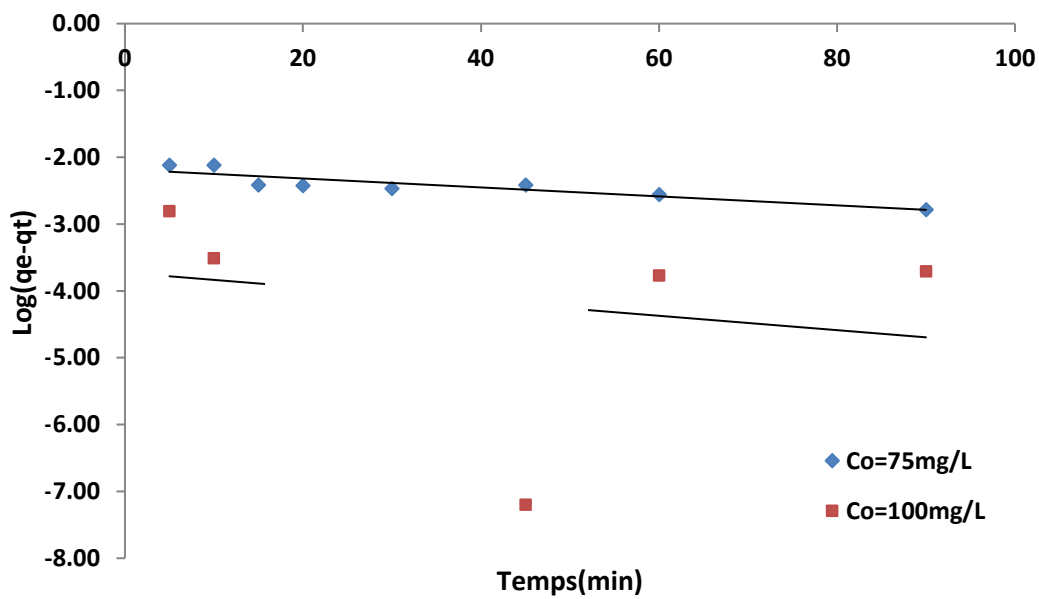


Figure 41. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

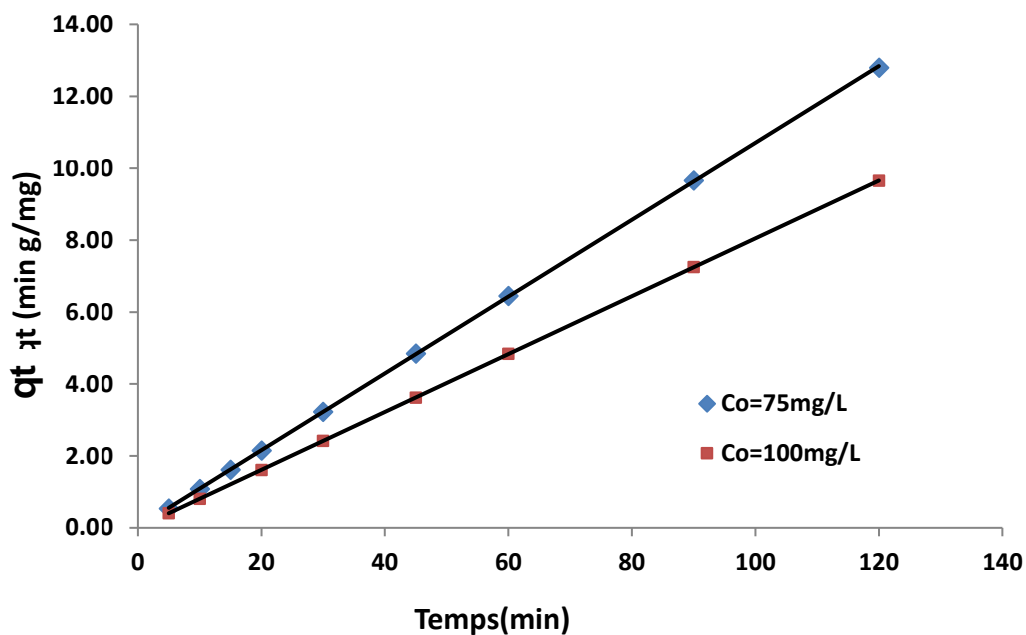


Figure 42. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

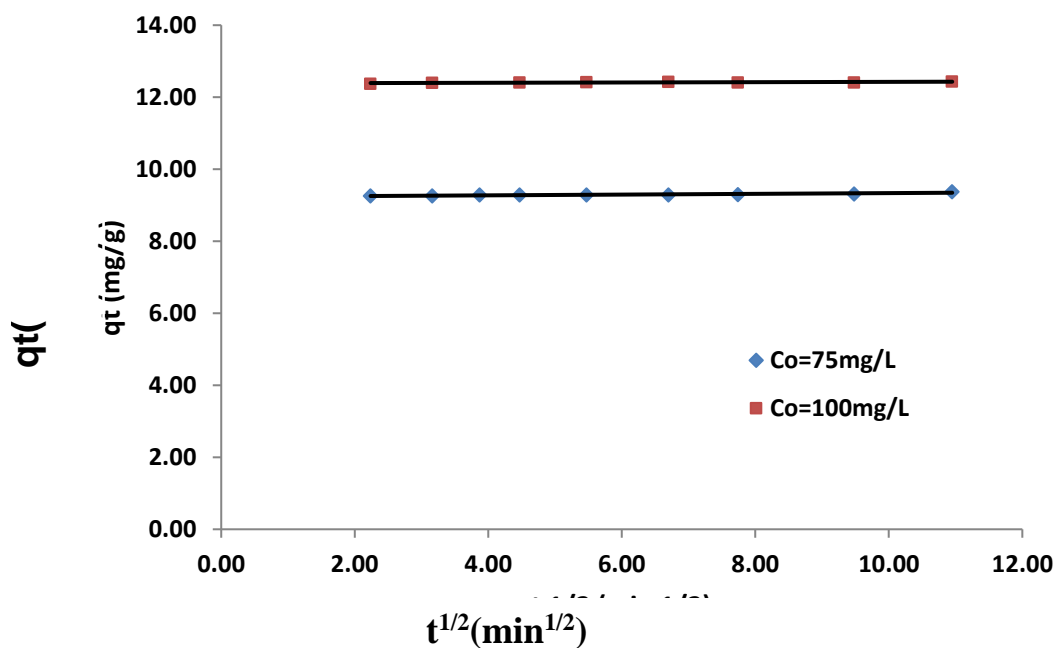


Figure 43. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

Tableau 22. Résultats de cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Système	Feuilles du prunier		Feuilles d'artichaut	
	100	200	75	100
Co (mg/L)	100	200	75	100

q_{exp} (mg/g)		12.42	24.81	9.375	12.43
Pseudo 1 ^{er} ordre	q_e (calc) (mg/g)	0.46	0.1789	0.110	0.024
	K_1	0.22	0.080	0.0142	0.025
	R^2	0.98	0.51	0.82	0.053
Pseudo 2 ^{ième} ordre	q_e (calc) (mg/g)	12.42	24.81	9.363	12.42
	K_2 (g/mg.min)	5.89	0.58	0.53	2.70
	h (mg/g.min)	909.032	357.01	46.43	416.68
	R^2	1	1	1	1
Diffusion intraparticulaire	K_{init} (mg/g.min ^{1/2})	0.0003	0.019	0.0103	0.0043
	C	12.40	24.63	9.2331	12.383
	R^2	0.84	0.58	0.79	0.48

D'après ces résultats nous remarquerons que l'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficient de corrélation bas et aux valeur très différentes de q_e calculée et q_e expérimentale, par contre le tracé de t/q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.99$ confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène pour les deux adsorbant étudiés, les valeur de q_e calculées selon l'équation de pseudo deuxième ordre sont très proches des résultats expérimentaux .

Pour le model de diffusion intra particule on voit que les valeurs de coefficients de corrélation sont faibles entre 0.48 et 0.84.

V.6. L'étude de l'adsorption du Jaune de Supranol

V.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du Jaune de Supranol en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été mené dans le but de déterminer le taux d'élimination du Jaune de Supranol depuis leur mise en contact jusqu'à 360min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du Jaune de Supranol de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 30min jusqu'à 360min. La centrifugation en vue de la séparation de l'adsorbant et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour chaque adsorbant, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus pour la première concentration et la deuxième concentration sont regroupés dans les tableaux 23 et 24 et représentés graphiquement sur les figures 44 et 45.

Tableau 23. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier a l'état naturel.

Temps(h)	0.5	1	2	3	4	6
Co=50 mg/L						
Abs	0.114	0.115	0.104	0.085	0.084	0.082
Ceq(mg/L)	8.51	8.58	7.76	6.34	6.27	6.12
Taux d'élimination	82.99	82.84	84.48	87.31	87.46	87.76
Co=100(mg/L)						
Abs	0.500	0.386	0.361	0.289	0.296	0.292
Ceq(mg/L)	37.31	28.81	26.94	21.57	22.09	21.79
Taux d'élimination	62.69	71.19	73.06	78.43	77.91	78.21

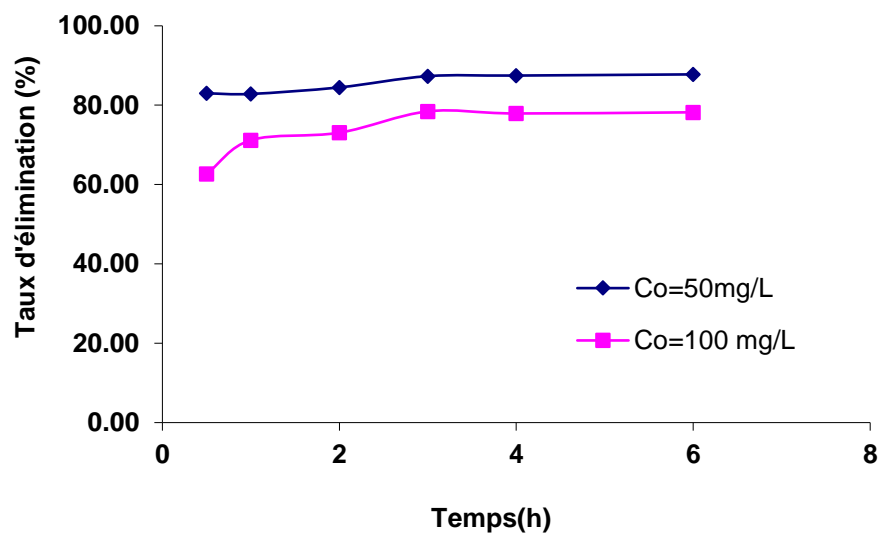


Figure 44. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les feuilles du prunier.

Tableau 24. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du d'artichaut a l'état naturel.

Temps(h)	0.5	1	2	3	4	6
C0=50mg/L						
Abs	0.089	0.083	0.084	0.059	0.051	0.055
Ceq(mg/L)	6.64	6.19	6.27	4.40	3.81	4.10
Taux d'élimination	86.72	87.61	87.46	91.19	92.39	91.79
C0=100mg/L						
Abs	0.249	0.224	0.211	0.218	0.22	0.219
Ceq(mg/L)	18.58	16.72	15.75	16.27	16.42	16.34
Taux d'élimination	81.42	83.28	84.25	83.73	83.58	83.66

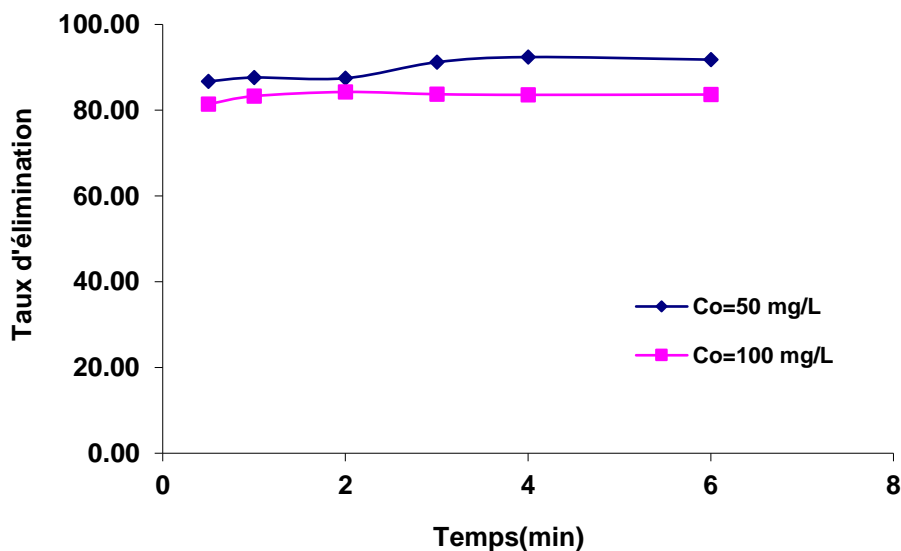


Figure 45. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les feuilles d'artichaut.

Les figures 44 et 45 montrent que le taux d'élimination du jaune de Supranol par les deux biosorbants à l'état brut augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractéristique de l'état d'équilibre correspondant à trois heures pour les deux biosorbants.

V.6.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption. Un volume de 25mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4g d'adsorbants étudiés 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 taux d'élimination de la substance à fixer.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 25 et 26 et représentés graphiquement sur les figures 46 et 47.

Tableau 25: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier. $C_0=100$ (mg/L)

Dose(g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0.723	0.236	0.128	0.175	0.195
Ceq(mg/g)	53.96	17.61	9.55	13.06	14.55
Taux d'élimination	46.04	82.39	90.45	86.94	85.45

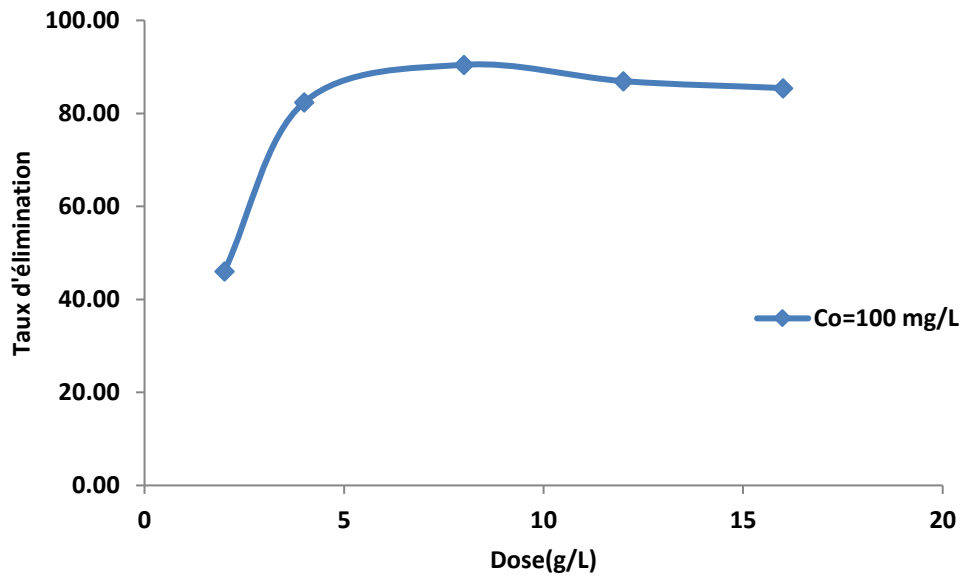


Figure 46. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les feuilles du prunier.

Tableau 26: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du d'artichaut. $C_0=200$ (mg/L)

Dose(g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0.107	0.206	0.129	0.135	0.134
Ceq(mg/g)	79.85	15.37	9.63	10.07	10.00
Taux d'élimination	60.07	92.31	95.19	94.96	95.00

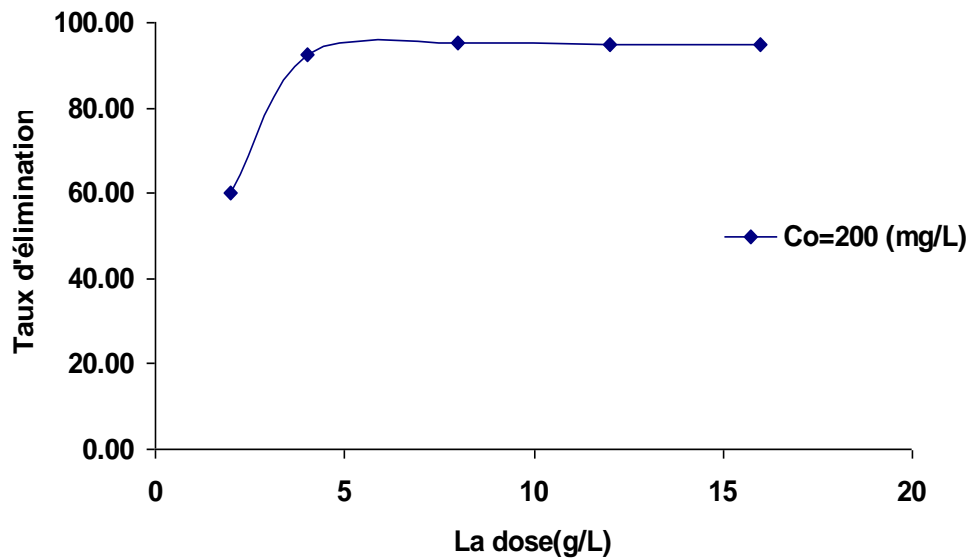


Figure 47. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les feuilles d'artichaut.

Les figures 46 et 47 montrent 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 de l'adsorbant de 8 g/L pour toutes les substances étudiées, par conséquent nous allons prendre cette dose pour toutes les expériences d'adsorption.

V.6.3. Etude de l'effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption.

L'effet de la variation du pH sur le taux d'adsorption résulte vraisemblablement de son impact sur les sites d'adsorption mais également sur les processus d'ionisation neutralisation des molécules du colorant. Les colorants réactifs sont caractérisés par des chromophores azotés, combinés à différents types de groupements réactifs (aussi bien cationiques qu'anioniques), tels que les groupements sulfonâtes et amines. Ces groupements fonctionnels peuvent être facilement dissociés et permettre ainsi à la molécule du colorant de posséder des charges positives ou négatives suivant le pH de la solution. par conséquent les sites actifs positif ou négatif présents sur la surface du biosorbants tels que les groupements amines et les groupements carboxyles peuvent interagir avec les groupements actifs du colorant au moyen d'attractions électrostatiques.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Jaune de Supranol, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant,

le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre de feuilles de prunier et des feuilles d'artichaut

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'adsorption du Jaune de Supranol, une gamme de pH acide de 2, 4 et 6 qui est le pH de la solution du Jaune de Supranol, une gamme de pH basique de 8, 10 et 12 et finalement le pH neutre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Jaune de Supranol en fonction du pH sont rassemblés dans les tableaux 27 à 28 et représentés graphiquement dans les figures 48 et 49.

Tableau 27. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier. $C_0=100$ mg/L

pH	2.23	4.12	pHsol=6.37	7.15	8.35	10.23	12.03
Abs	0.095	0.284	0.178	0.432	0.161	0.304	0.571
Ceq(mg/l)	7.09	21.19	13.28	32.24	12.01	22.69	42.61
Taux d'élimination	92.91	78.81	86.72	67.76	87.99	77.31	57.39

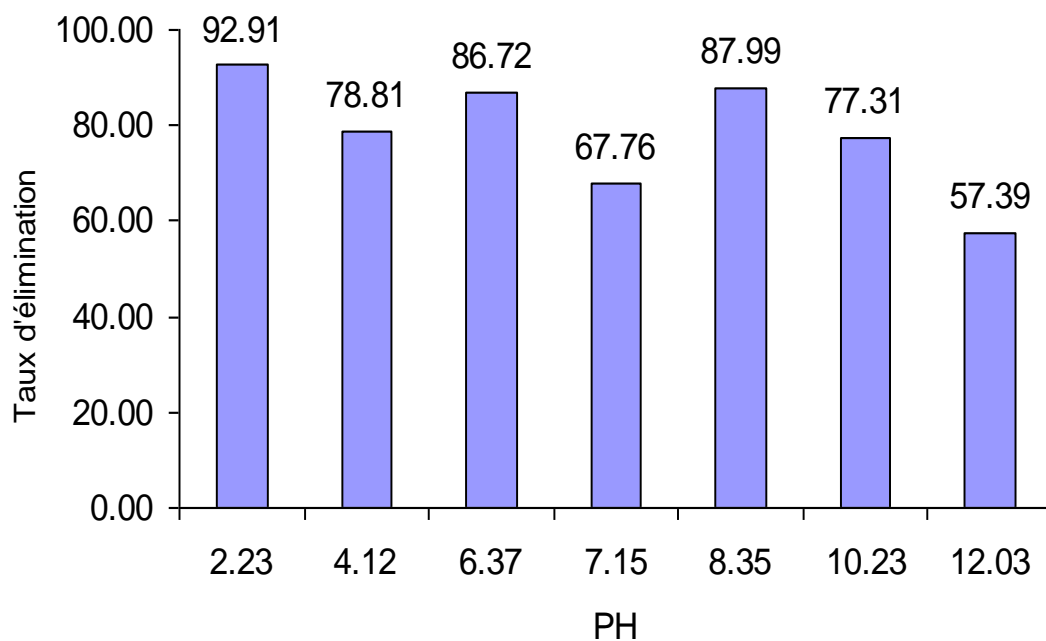


Figure 48. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du pH pour les feuilles du prunier a l'état naturel. $C_0=100$ mg/L

Tableau 28. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles d'artichaut à l'état naturel. $C_0=100$ mg/L

pH	2.02	4.18	pHsol=6.19	7.2	8.11	10.16	12.01
Abs	0.052	0.1	0.111	0.08	0.119	0.622	0.579
Ceq(mg/l)	3.88	7.46	8.28	5.97	8.88	46.42	43.21
Taux d'élimination	96.12	92.54	91.72	94.03	91.12	53.58	56.79

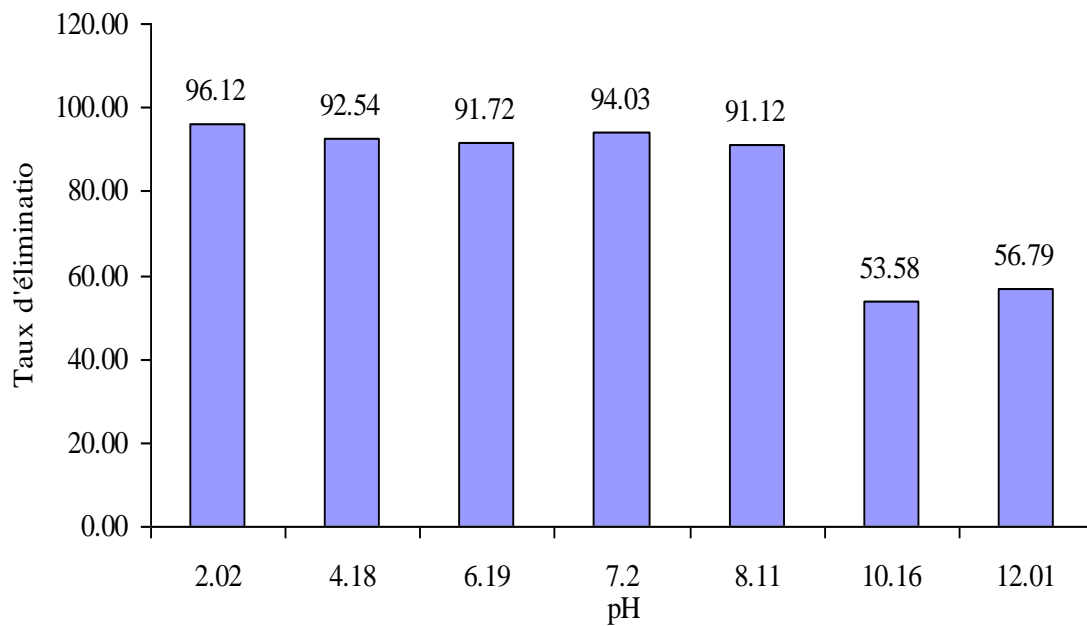


Figure 49. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du pH pour les feuilles d'artichaut à l'état naturel. $C_0=100$ mg/L

Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

On peut observer sur les figures 48 et 49 que les meilleurs pourcentages d'éliminations du Jaune de Supranol sont obtenus à des valeurs de pH acides pour les deux biosorbants. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les biosorbants étudiés. Pour les feuilles du prunier, le pH_{pcz} est de 6,7, et pour les feuilles d'artichaut il est égal à 3,5. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface de l'adsorbant est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le Jaune de Supranol. A un pH supérieur au pH_{pcz} , la surface de l'adsorbant devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative de l'adsorbant diminuant ainsi l'adsorption.

V.6.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Nous avons étudié l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant. Cependant, une masse déterminée de chaque adsorbant est mise en suspension dans une solution de 25 mL de jaune de supranol. Le bécher contenant le mélange est placé dans un bain thermostaté. L'agitation

magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion de la poudre dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contacte entre la poudre et le colorant dure pour un temps déterminé pour chaque adsorbant sous des températures de 25, 30, et 40 °C, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux 29 et 30 et représentés sur les figures 50 et 51.

Tableau 29: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de supranol pour les deux adsorbants.

Température (K)		298	303	313
$T^{-1} (K^{-1})$		0,0032	0,0034	0,0036
Les feuilles du prunier	Co (mg/L)	100	100	100
	Abs	0.138	0.120	0.071
	Ceq (mg/L)	10.30	8.96	5.30
	Taux d'élimination (%)	89.70	91.04	94.70
	LnK _d	0.085	0.240	0.804
Les feuilles d'artichaut	Co (mg/L)	200	200	200
	Abs	0.086	0.101	0.131
	Ceq (mg/L)	6.418	7.537	9.776
	Taux d'élimination (%)	96.79	96.23	95.11
	LnK _d	1.327	1.161	0.889

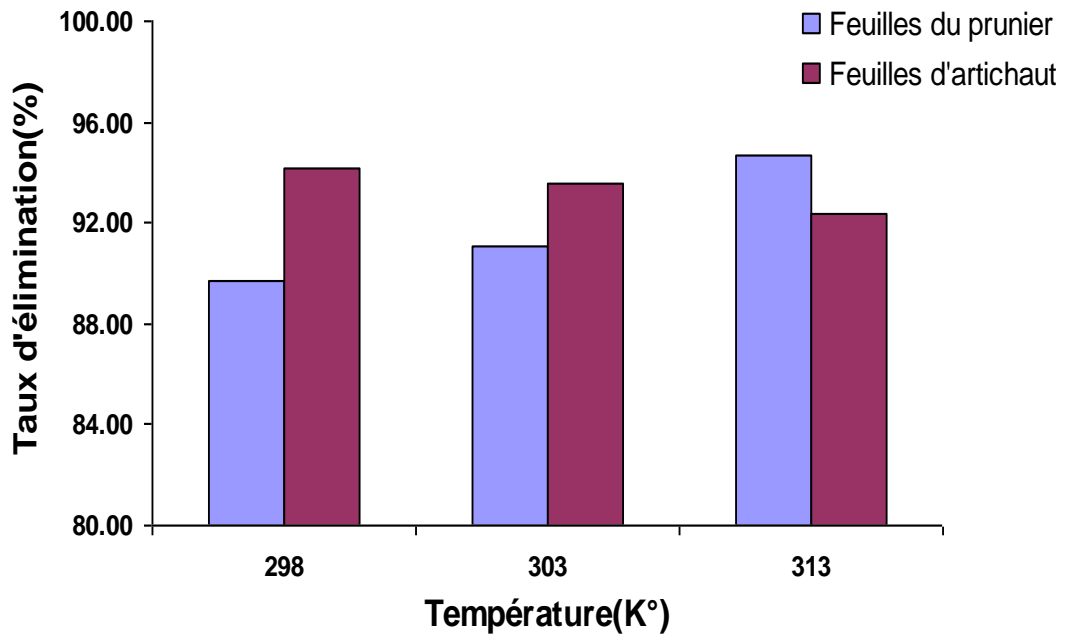


Figure 50. Effet de la température sur l'adsorption du jaune de suprinal sur les feuilles du prunier et de l'artichaut.

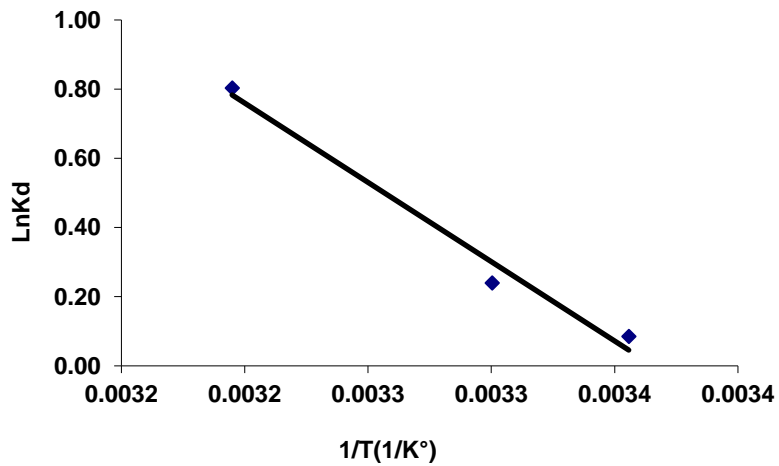


Figure 51: Evolution de Ln K_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Jaune de Suprinal sur les feuilles du prunier.

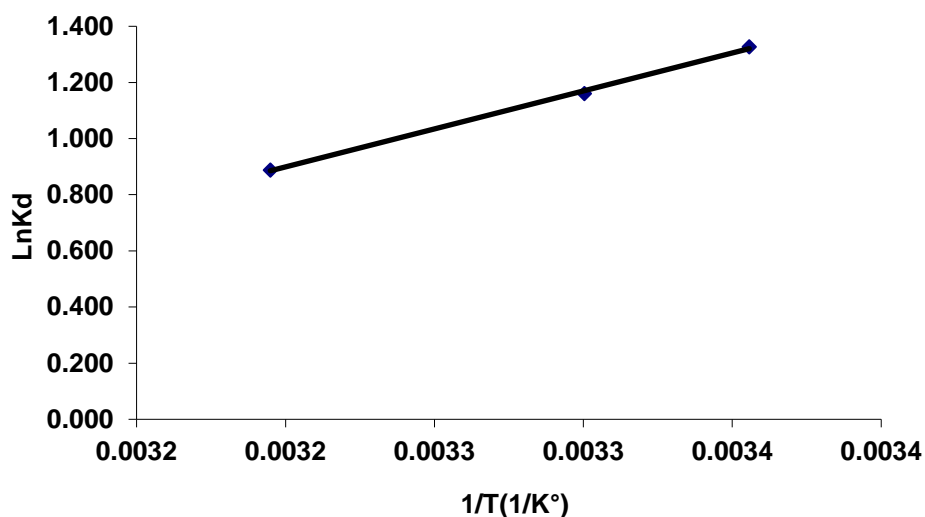


Figure 52: Evolution de Ln K_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Jaune de Supranol Sur les feuilles d'artichaut à l'état naturel

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré la capacité d'adsorption pour les feuilles du prunier. En effet, lorsque la température augmente on assiste à une augmentation de capacité d'élimination du colorant et l'inverse pour les feuilles d'artichaut. Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

Tableau 30 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du jaune de supranol a différente température.

Adsorbant	Equation	ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K)
		298 K	303 K	313K		
Feuilles du prunier	-4585.9 x+15.435 R2=0.98	-0.036	-0.676	-1.956	38.108	0.128
Feuilles d'artichaut	2706.2x-7.7608 R2=0.99	-3.40	-3.088	-2.448	-22.48	-0.064

Les paramètres thermodynamique ont été déterminés pour pouvoir qualifier le phénomène de biosorption des colorants sur les feuilles du prunier et les feuilles d'artichauts.

L'examen de ces paramètres thermodynamique montre que le processus d'adsorption sur les deux substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$).

L'effet de la température sur l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut, à montré que le processus est exothermique ($\Delta H < 0$) et la valeur positive de ΔH pour les feuilles du prunier à montré que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour les deux biosorbants confirment bien que les interactions avec le Jaune de Supranol sont de nature physique ($\Delta H < 50$ KJ/mol).

V.6.5. Isothermes d'adsorption

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir du coefficient de référence, indicateur, et caractéristique du processus d'adsorption, qui est généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes colorant/adsorbant.

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL des solutions filles connues de concentration qui varient entre 50 à 1000 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbé (x/m) est déterminée par l'équation (a) :

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 3 et 4 (annexe B) et représentés graphiquement dans les figures 53 à 55.

V.6.5.1 Isotherme d'adsorption du Jaune de supranol

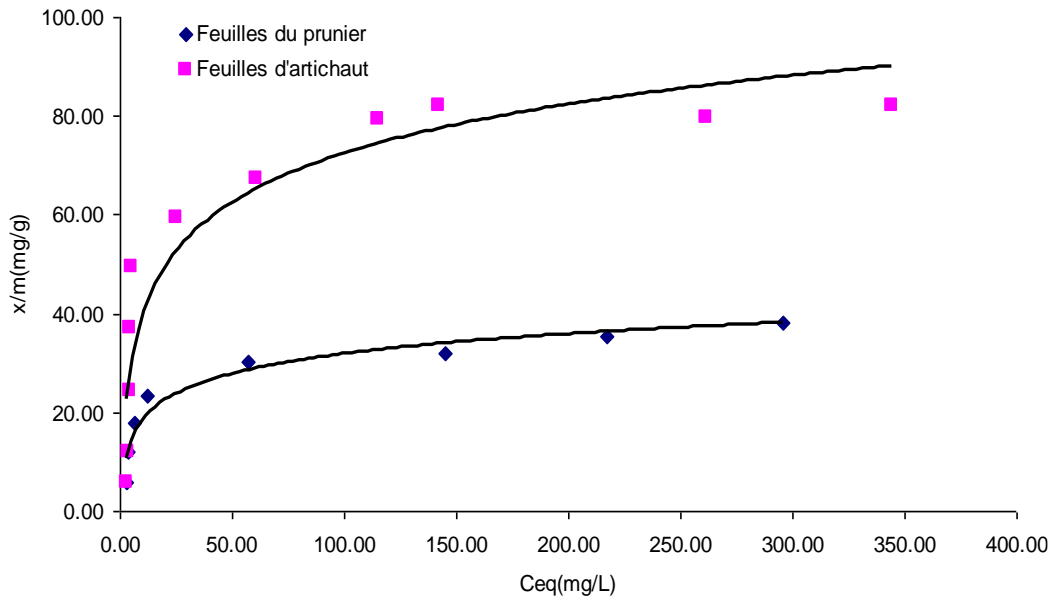


Figure 53: Isotherme d'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état naturel.

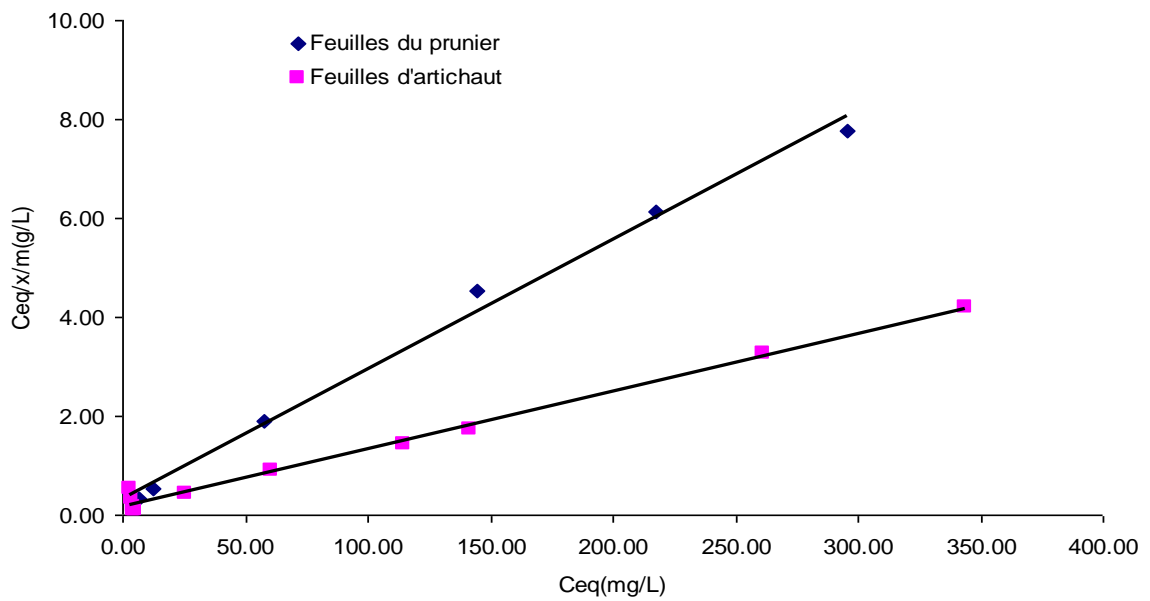


Figure 54: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état naturel.

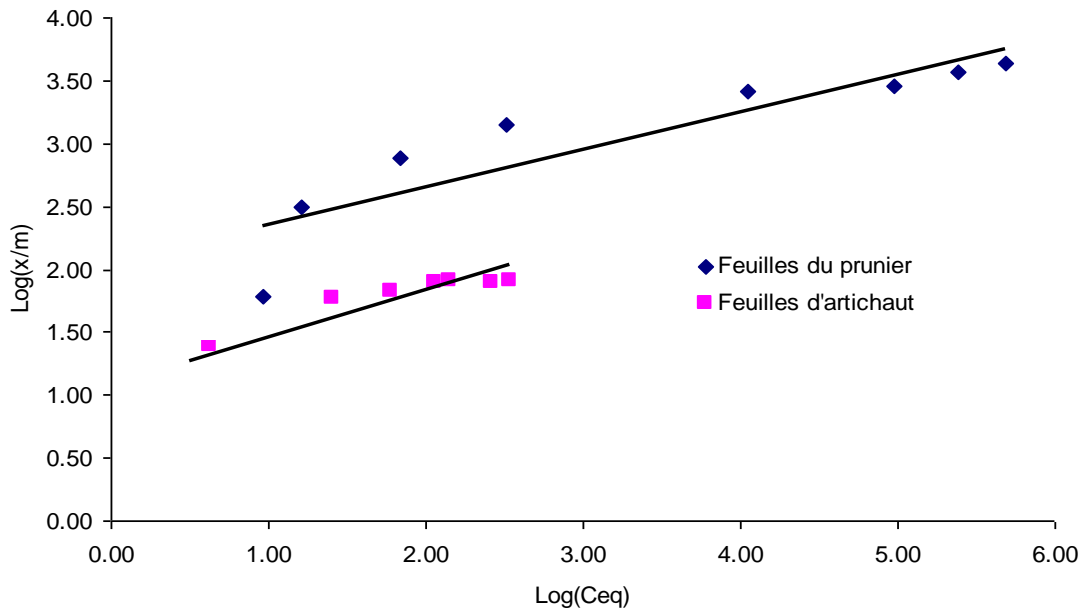


Figure 55: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut à l'état naturel.

La figure 53 nous montre que :

- la capacité d'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche
-

La linéarité des droites de la figure 54 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour les deux biosorbants étudiés.

Tableau 31 : Constante de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol.

Système	Equation de Freundlich	n	K	R^2
Feuilles du prunier	$Y=0.3829x+0.7208$	2.61	5.25	0.84

Feuilles d'artichaut	$Y=0.5077x+0.86$	1.96	7.24	0.79
----------------------	------------------	------	------	------

Tableau

32: Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol.

Système	Equation de Langmuir	b (mg/g)	K (L/mg)	R ²
Feuilles du prunier	$y=0.019x+0.7642$	52.63	0.0248	0.99
Feuilles d'artichaut	$y=0.0101x+0.2792$	99.00	0.036	0.99

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du jaune de supranol obtenu pour les deux biosorbants utilisés dans cette étude, une valeur de 52.63 mg /g de Jaune de Supranol a été obtenue pour les feuilles du prunier par contre pour les feuilles d'artichaut on a obtenu une valeur de 99 mg/g ce qui est encourageant.

V.6.6. Cinétique d'adsorption du jaune de supranol

Trois modèles cinétiques sont utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption du Jaune de supranol.

Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et les pH optimum trouvés pour chaque biosorbant.

Le tableau 33, regroupant les résultats obtenus, se trouve dans l'annexe D.

Les figures 56 à 61 représentent l'application des modèles cinétiques sur l'adsorption du jaune de supranol.

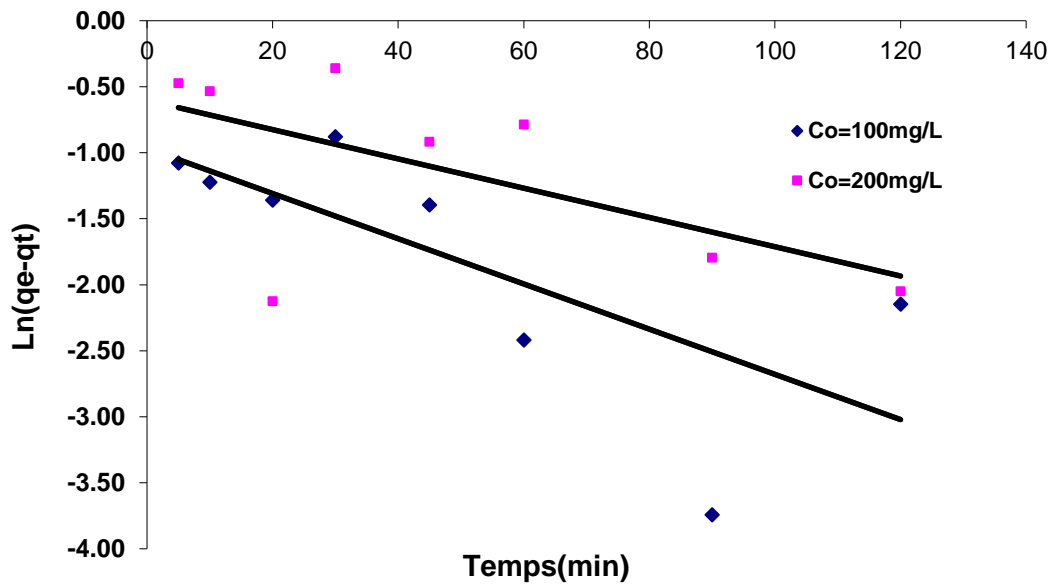


Figure 56. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.

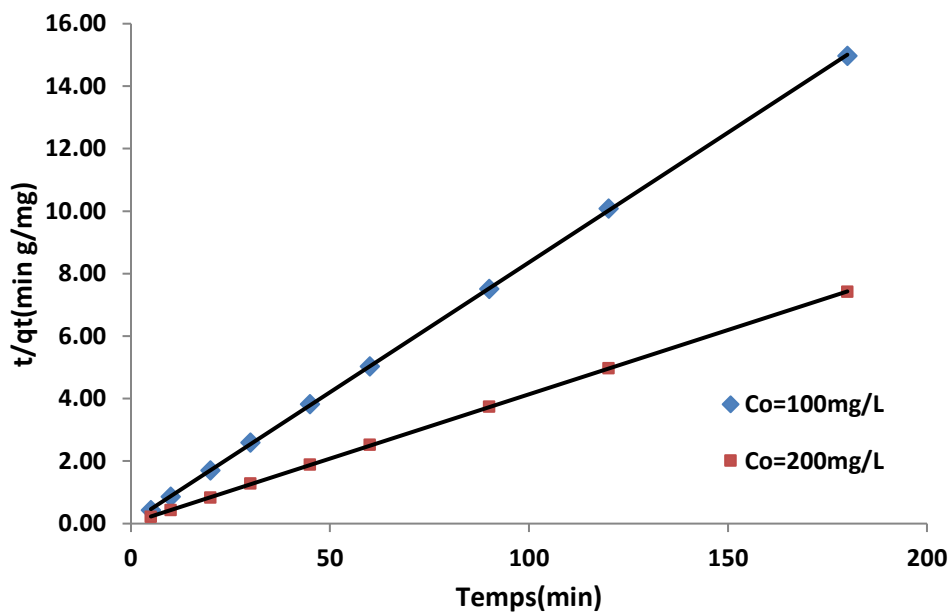


Figure 57. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Jaune de Supranol par les feuilles d'artichaut.

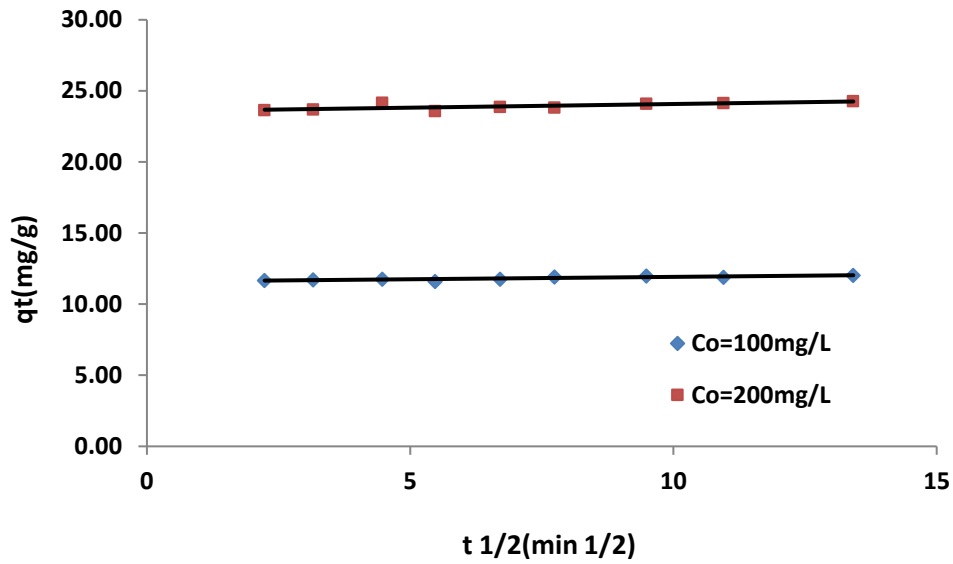


Figure 58. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.

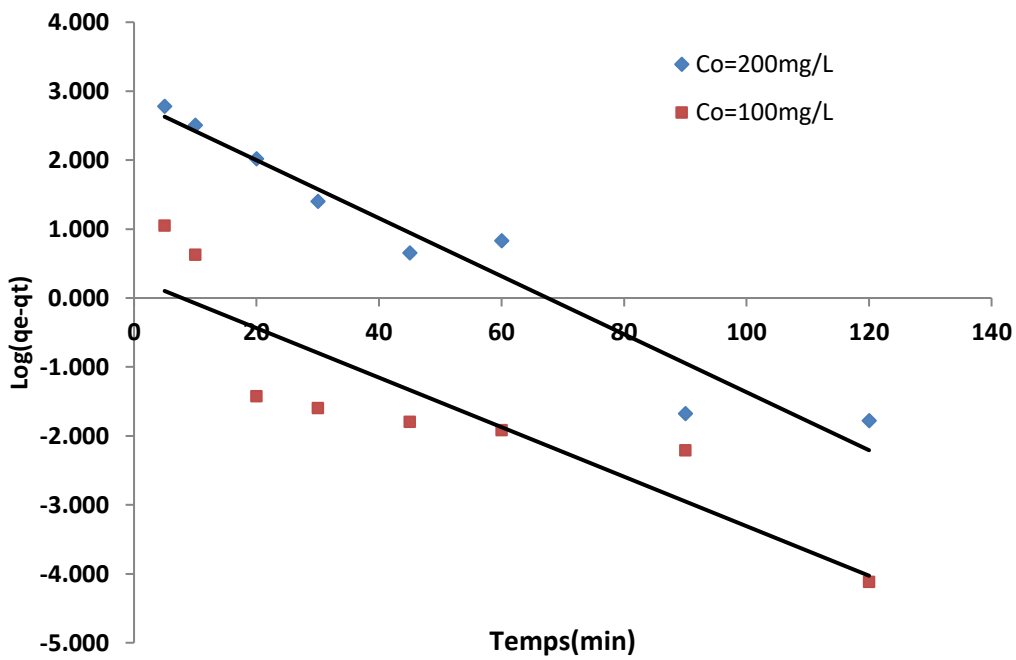


Figure 59. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.

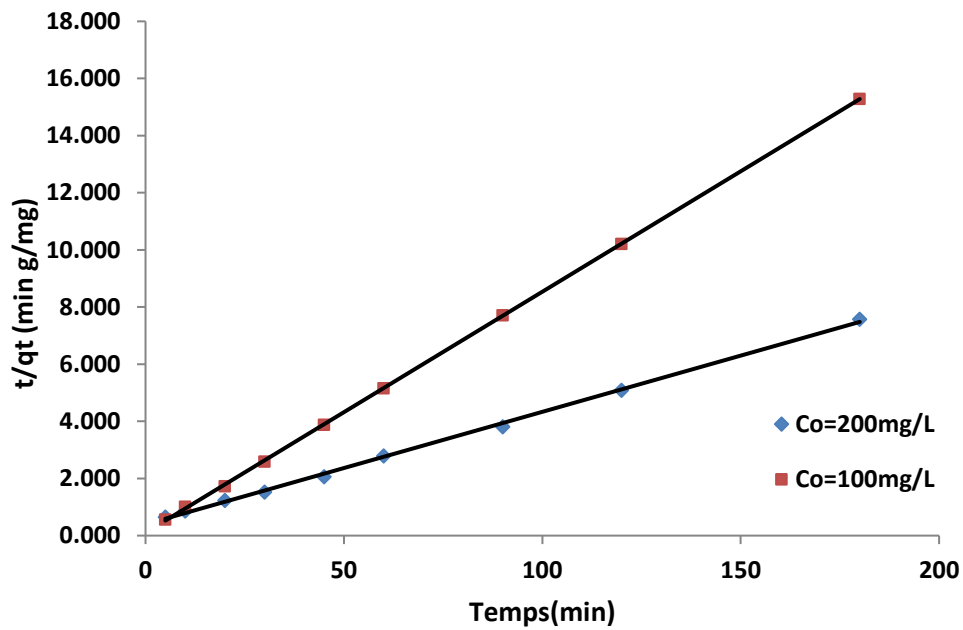


Figure 60. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier.

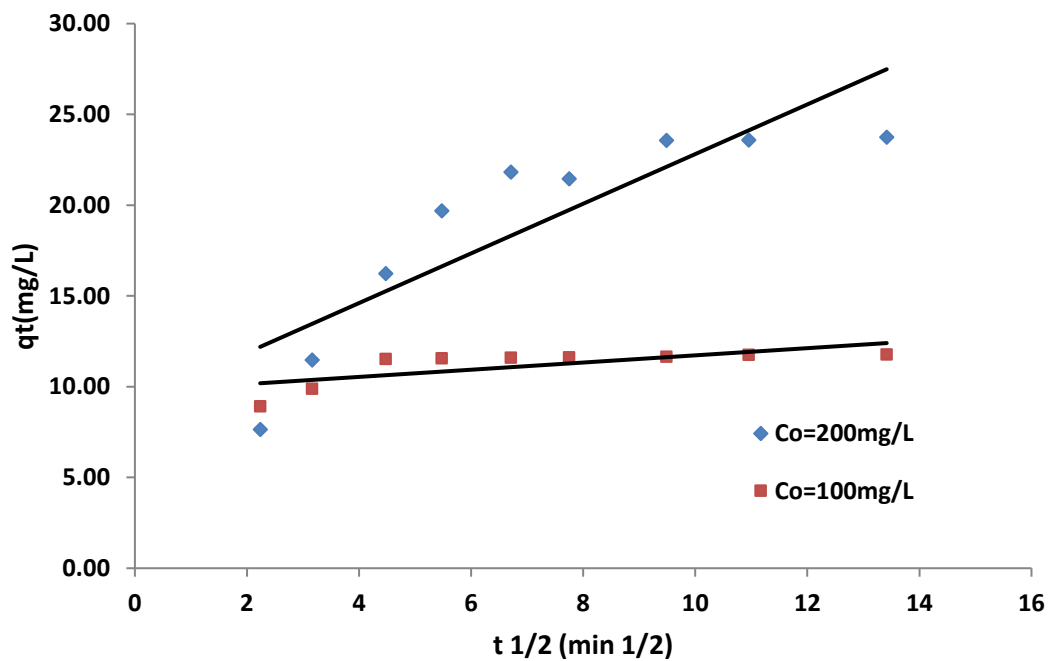


Figure 61 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier.

Tableau 33: Résultats de la cinétique d'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut.

Les faibles valeurs du coefficient de régression (R^2) du modèle cinétique du première ordre, laisse

Système		Feuilles du prunier		Feuilles d'artichaut	
Co (mg/L)		100	200	100	200
q_{exp} (mg/g)		11.77	23.76	12.02	24.28
Pseudo 1 ^{ier} ordre	q_e (calc) (mg/g)	1.32	17.11	0.38	0.54
	K_1	0.082	0.097	0.039	0.0255
	R^2	0.79	0.94	0.53	0.37
Pseudo 2 ^{ième} ordre	q_e (calc) (mg/g)	11.86	25.44	12.03	24.27
	K_2 (g/mg.min)	0.067	0.00388	0.145	0.0765
		9.424	2.51	20.98	45.06
	R^2	0.99	0.99	0.99	1
Diffusion intraparticulaire	K_{init} (mg/g.min ^{1/2})	0.1979	1.3677	0.0335	0.0518
	C	9.74	9.1359	11.58	23.56
	R^2	0.51	0.75	0.71	0.56

supposer que l'adsorption n'obéit pas à ce type de cinétique. Les capacités d'adsorption viennent confirmer cette hypothèse, puisque leurs valeurs obtenues graphiquement ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement.

D'après ces figures, le pseudo-deuxième ordre est le modèle approprié à l'adsorption du Jaune de supranol, puisque les valeurs de coefficient de corrélations R^2 sont proches de l'unité. Ceci est confirmé par le fait que les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont très proches quand pour le pseudo ordre 2.

V. 6 .7. Effet de l'agitation:

V.6.7.1. Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène et le Jaune de supranol par les feuilles du prunier.

Dans une série de bécher nous avons introduit 25 ml d'une solution connue du Jaune de supranol à différente vitesse, le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par

spectrophotomètre. Les résultats de variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse sont rassemblés dans les tableaux (34 à 37) et représentés graphiquement dans les figures (62 à 65).

Tableau 34 : Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier.

Vitesse(t/min)	550	700	900	1100
Co=100mg/L				
Abs	0.133	0.114	0.110	0.104
Ceq(mg/L)	9.93	8.51	8.21	7.76
x/m(mg/g)	11.26	11.44	11.47	11.53
Taux d'élimination	90.07	91.49	91.79	92.24
Co=200 mg/L				
Abs	0.325	0.158	0.108	0.104
Ceq(mg/L)	24.25	11.79	8.06	7.76
x/m(mg/g)	21.97	11.03	11.49	11.53
Taux d'élimination	87.87	94.10	95.97	96.12

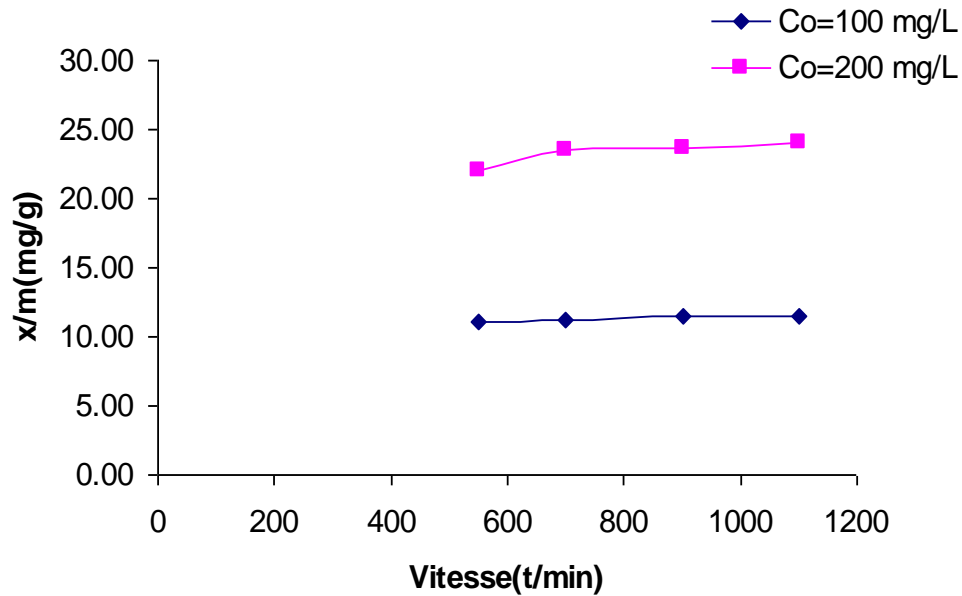


Figure 62. Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier

Tableau 35: Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.

Vitesse(t/min)	550	700	900	1100
Co=100mg/L				
Abs	0.328	0.178	0.119	0.115
Ceq(mg/L)	1.95	1.06	0.71	0.68
x/m(mg/g)	12.26	12.37	12.41	12.41
Taux d'élimination	98.05	98.94	99.29	99.32
Co=150mg/L				
Abs	0.737	0.35	0.193	0.187
Ceq(mg/L)	4.39	2.08	1.15	1.11
x/m(mg/g)	18.20	12.24	12.36	12.36
Taux d'élimination	97.08	98.61	99.23	99.26

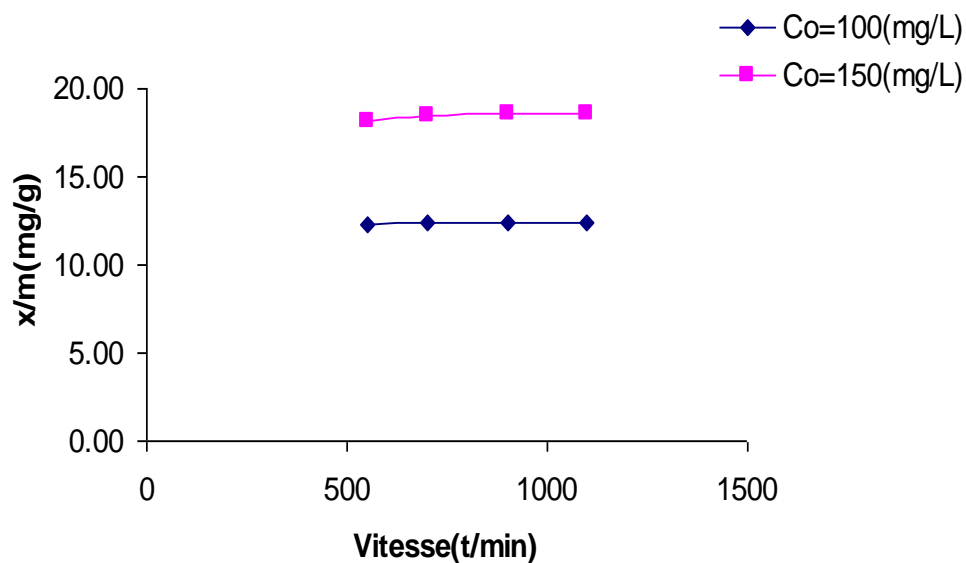


Figure 63. Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier

V.6.7.2. Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène et le Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.

Tableau 36: Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.

Vitesse(t/min)	550	700	900	1100
Co=100mg/L				
Ceq(mg/L)	8.96	8.51	5.30	5.07
x/m(mg/g)	11.38	11.44	11.84	11.87
Taux d'élimination	91.04	91.49	94.70	94.93
Co=200mg/L				
Abs	0.152	0.138	0.104	0.073
Ceq(mg/L)	11.34	10.30	7.76	5.45
x/m(mg/g)	23.58	23.71	24.03	24.32
Taux d'élimination	94.33	94.85	96.12	97.28

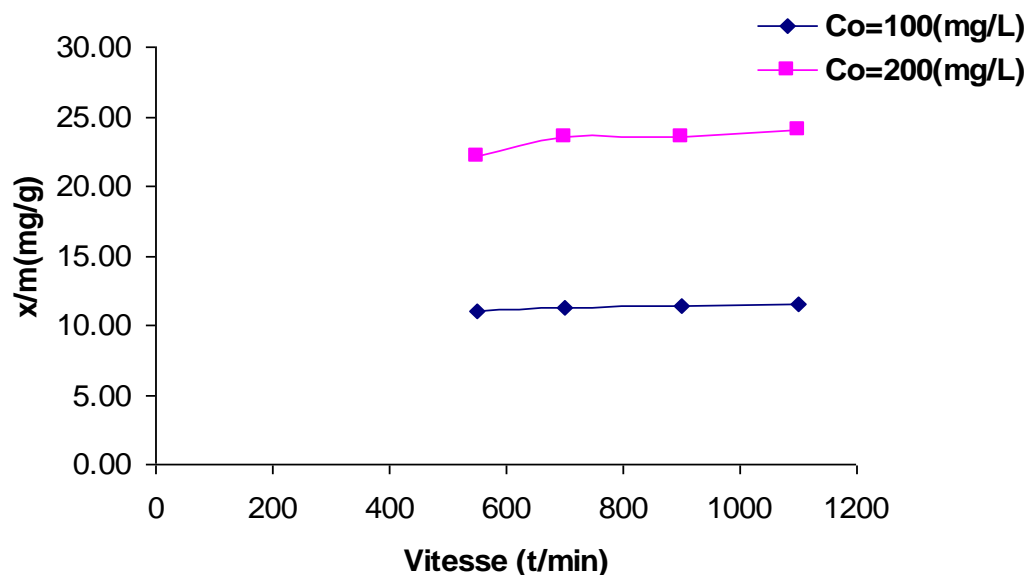


Figure 64 . Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.

Tableau37: effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

Vitesse(t/min)	550	700	900	1100
Co=100mg/L				
Abs	0.269	0.186	0.176	0.137
Ceq(mg/L)	1.60	1.11	1.05	0.82
x/m(mg/g)	12.30	12.36	12.37	12.40
Taux d'élimination	98.40	98.89	98.95	99.18
Co=150mg/L				
Abs	0.324	0.253	0.215	0.179
Ceq(mg/L)	1.93	1.51	1.28	1.07
x/m(mg/g)	18.51	18.56	18.59	18.62
Taux d'élimination	98.71	99.00	99.15	99.29

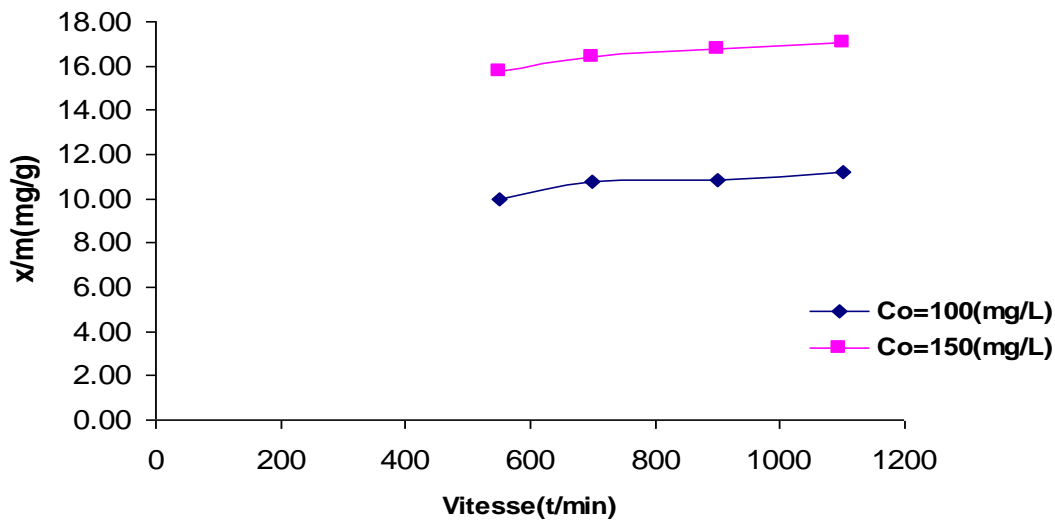


Figure 65 : Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.

Les résultats représentés sur les graphes montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation fait augmenter la capacité d'adsorption, au de la de 900 t/min la capacité d'adsorption devient stable. Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale suffisante pour favoriser le contact entre les particules du biosorbant et les molécules du colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

IV .6 .8. Effet de la force ionique :

Les eaux résiduaires des industries textiles sont chargées de plusieurs types de substances en suspension et de matières dissoutes considérées comme impuretés outre que les colorants, dans le processus d'élimination des colorants. Ces impuretés peuvent être des acides, des alcalins, des sels ou des ions métallique. La force ionique de la solution est l'un des facteurs qui control les interactions électrostatiques et non électrostatiques entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbat.

Dans une série de bêcher on a introduit des concentrations connues en sel a différent concentration de colorant l'ensemble est agites à un temps bien détermine.

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux 38 à 39 de l'annexe E et représentés graphiquement dans les figures (66 à 77).

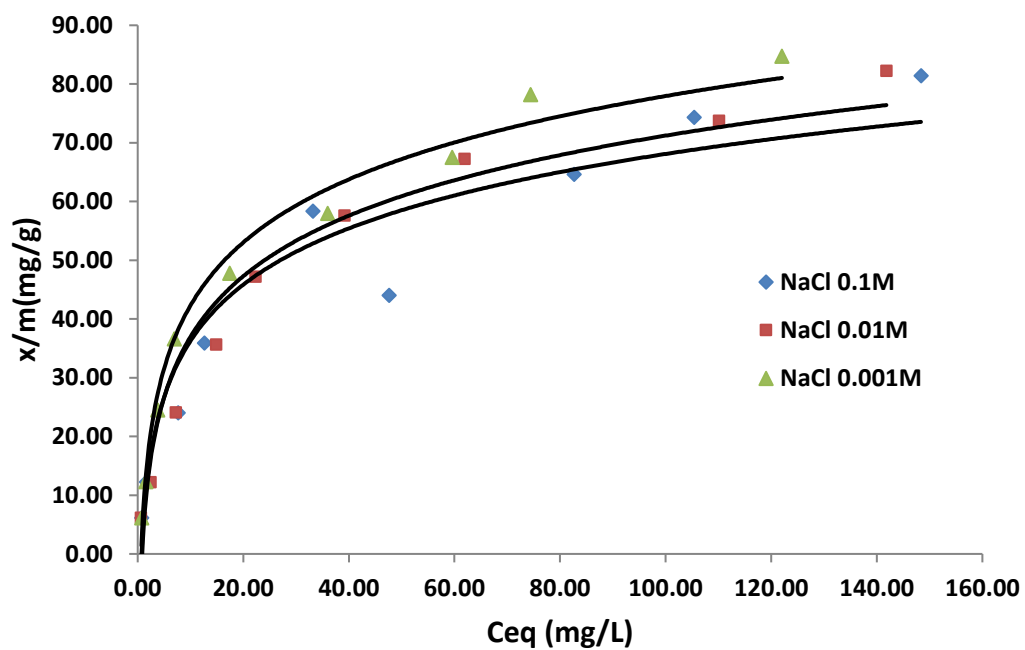


Fig 66. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut, à différente concentration en sel.

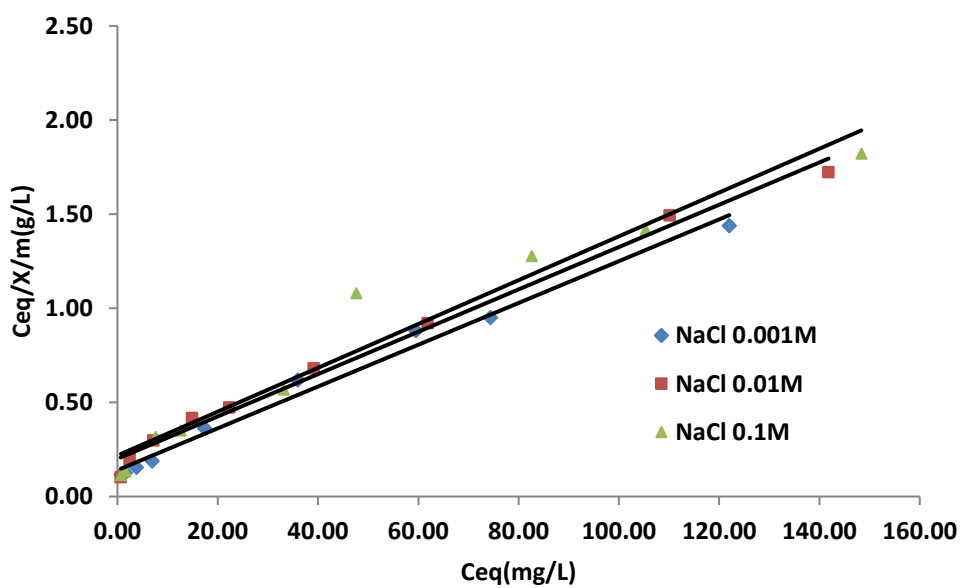


Fig 67. Modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles d'artichaut

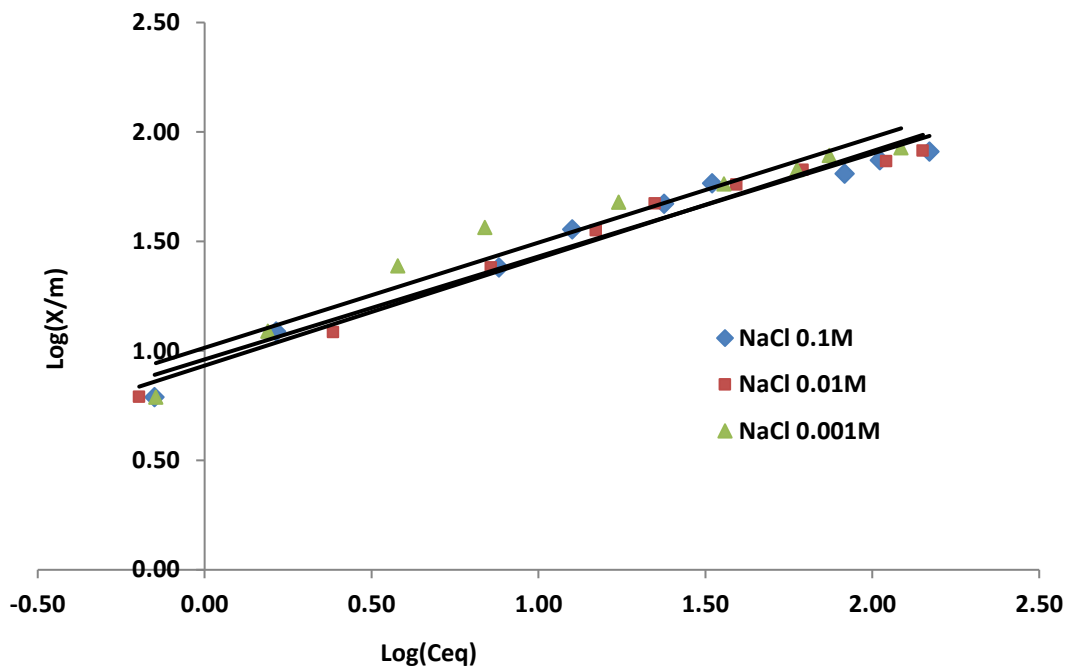


Fig 68. Model de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut

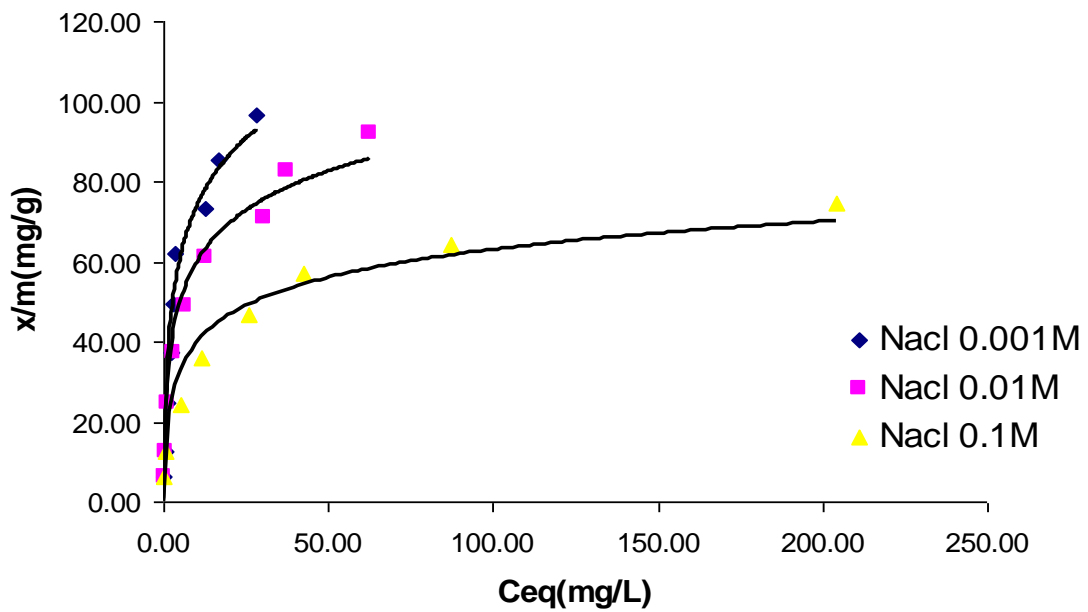


Fig 69. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier à différente concentration en sel.

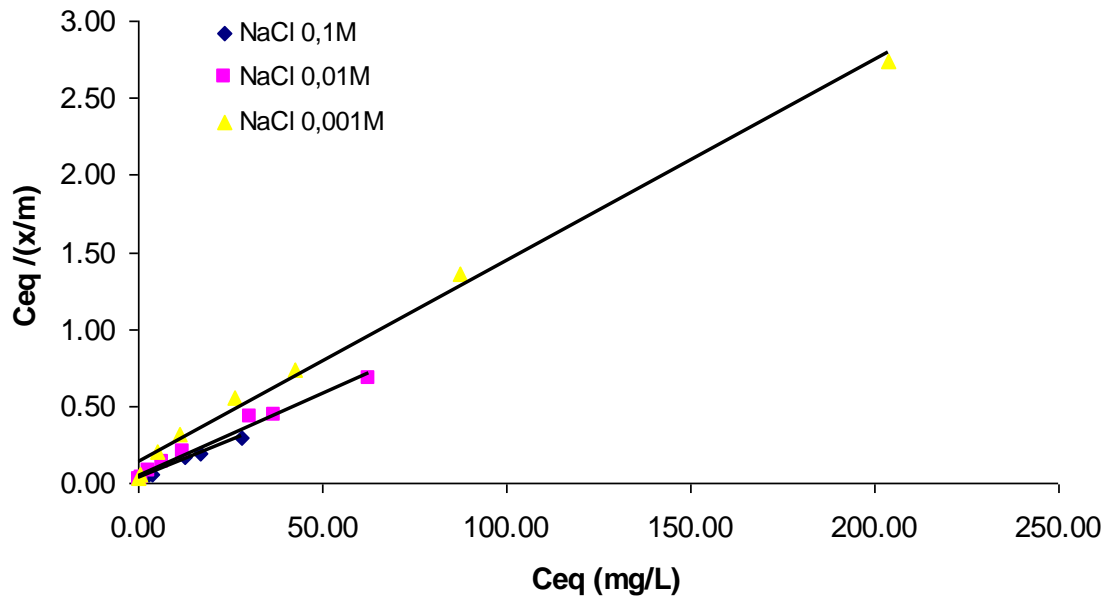


Fig 70. Model de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.

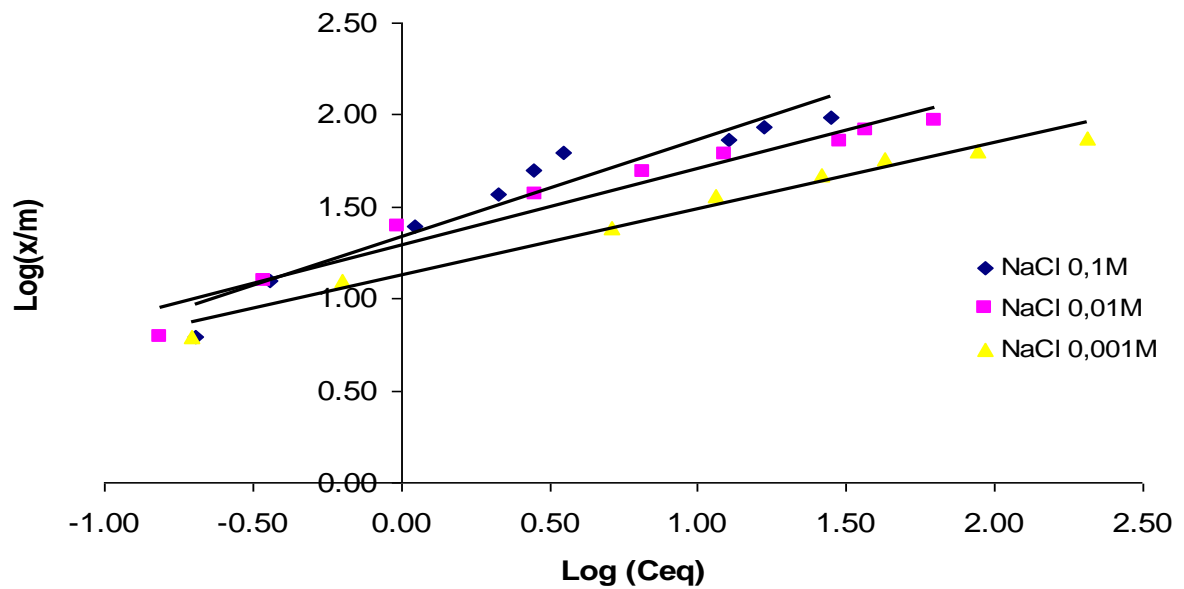


Fig71. Model de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du Prunier.

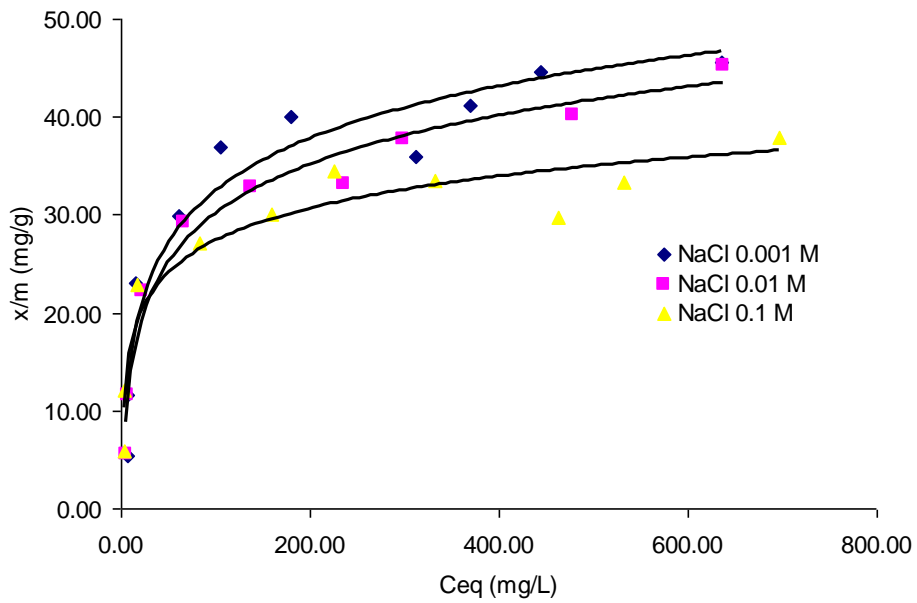


Fig72. Isotherme d'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier à différente concentration en sel.

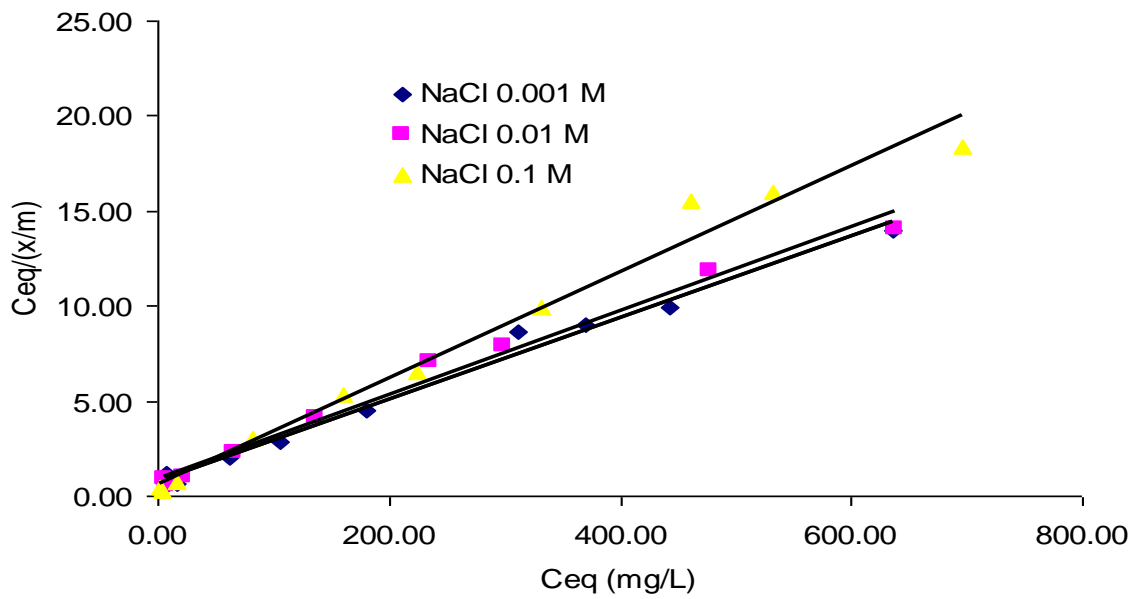


Fig73. Model de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.

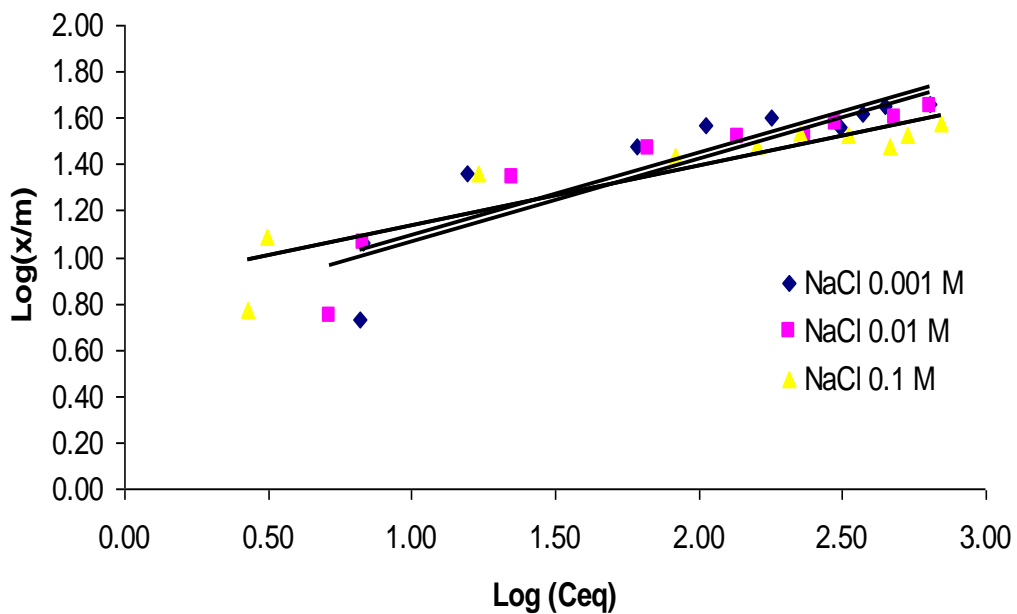


Fig 74. Modèle de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.

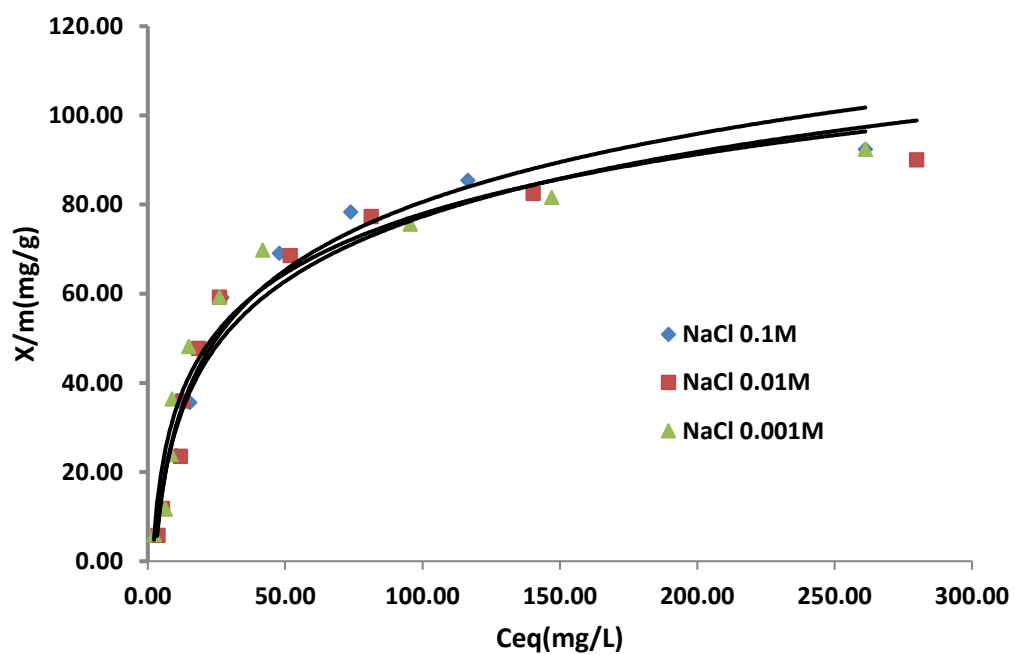


Fig 75. Isotherme d'adsorption du jaune de supranol par les feuilles d'artichaut à différente concentration en sel.

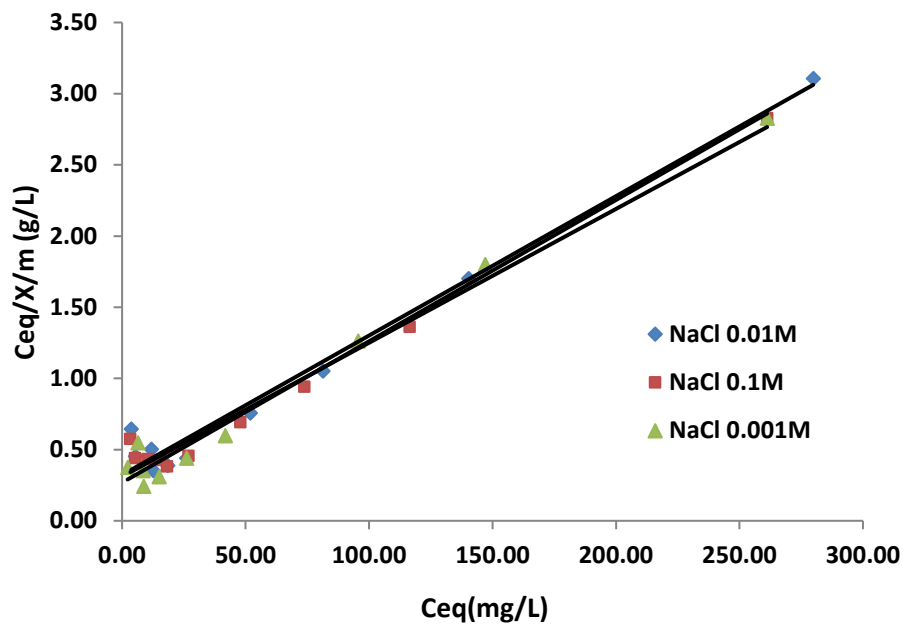


Fig 76. Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranoil par les feuilles d'artichaut

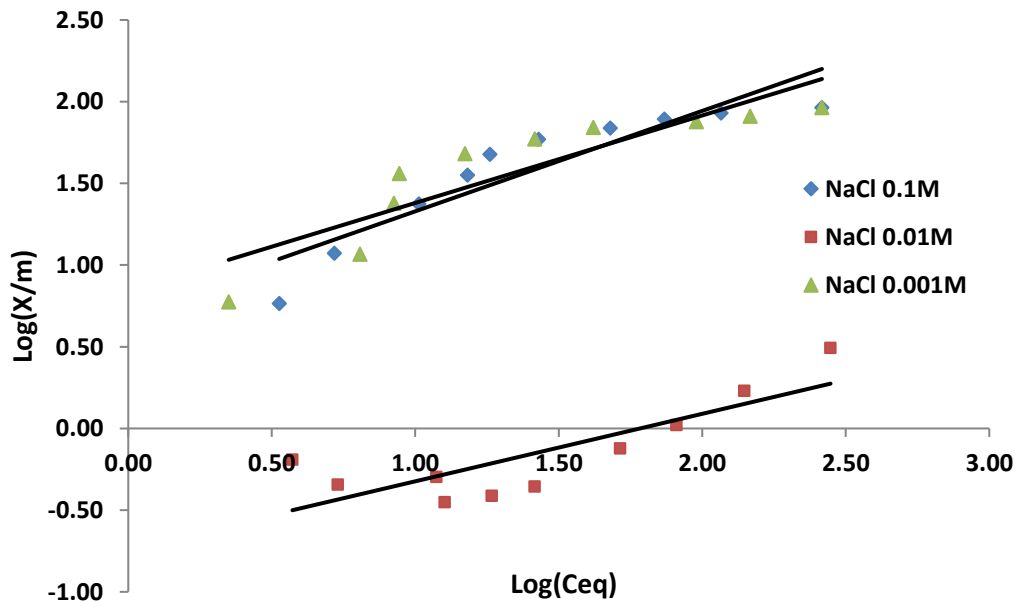


Fig 77: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranoil par les feuilles d'artichaut.

Tableau38 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles de prunier et les feuilles d'artichauts.

	prunier					
	Model de Langmuir			Model de Freundlich		
	b	k	R ²	n	k	R ²
BM +NaCl 0.0M	138.89	0.06	0.99	3.32	14.42	0.91
BM +NaCl 0.001M	104.16	0.29	0.99	1.88	21.52	0.92
BM +NaCl 0.01M	93.45	0.27	0.98	2.41	19.38	0.94
BM +NaCl 0.1M	90.09	0.12	0.98	2.39	14.57	0.94
	Artichaut					
	Model de Langmuir			Model de Freundlich		
	b	k	R ²	n	k	R ²
BM +NaCl 0.0M	142.86	0.06	0.99	2.27	13.9	0.86
BM +NaCl 0.001M	90.09	0.08	0.99	2.08	10.33	0.94
BM +NaCl 0.01M	89.29	0.05	0.99	2.04	8.56	0.97
BM +NaCl 0.1M	86.2	0.06	0.98	2.12	9.14	0.96

Tableau39 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles de prunier et les feuilles d'artichauts.

	Prunier					
	Model de Langmuir			Model de Freundlich		
	b	k	R ²	n	k	R ²

JS+NaCl 0.0M	52.63	0.0248	0.99	2.61	5.25	0.84
JS +NaCl 0.001M	46.51	0.031	0.99	2.71	5.29	0.80
JS +NaCl 0.01M	45.45	2.310^{-4}	0.98	2.82	5.17	0.86
JS +NaCl 0.1M	35.71	0.396	0.99	3.8	7.42	0.85
	Artichaut					
	Model de Langmuir			Model de Freundlich		
	b	k	R²	n	k	R²
JS +NaCl 0.0M	99	0.036	0.99	2.27	13.9	0.86
JS +NaCl 0.001M	101.01	0.0369	0.99	1.86	6.99	0.79
JS +Na Cl 0.01M	102.04	0.0304	0.98	2.42	5.45	0.67
JS +NaCl 0.1M	106.38	0.03	0.98	1.62	5.17	0.84

D'après les résultats, on constate que plus la concentration du NaCl augmente, plus la quantité du bleu de méthylène adsorbée diminue pour les deux biosorbants. Cela pourrait être attribué par l'effet compétitif entre les ions du colorant et les cations du sel. Par contre pour les feuilles d'artichaut la quantité du jaune de Supranol adsorbée augmente car la surface du biosorbant est protonée.

Chapitre IV : Adsorption

IV.1 Définition

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [56]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

IV.2 Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), ce qui rend en général le processus irréversible.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [57]. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme «Surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Le phénomène d'adsorption, qui est en général exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N_2 , O_2 , $CO\dots$).

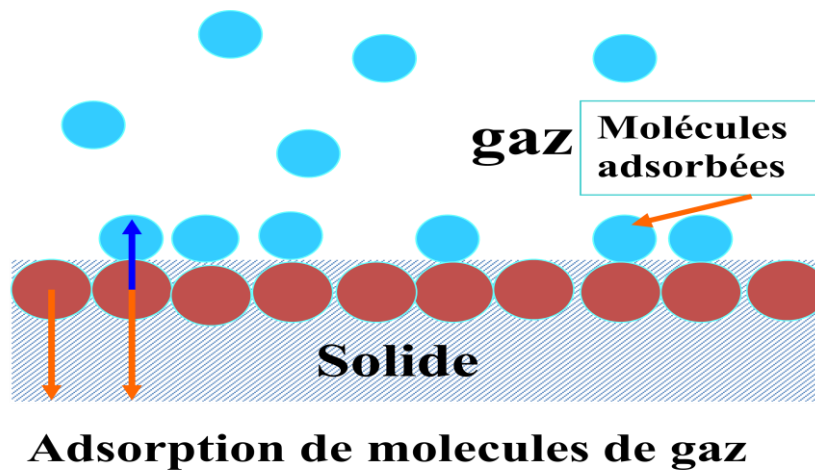


Figure10. Principe du phénomène de l'adsorption.

IV.3. Différents types d'adsorption

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

IV.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

IV.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

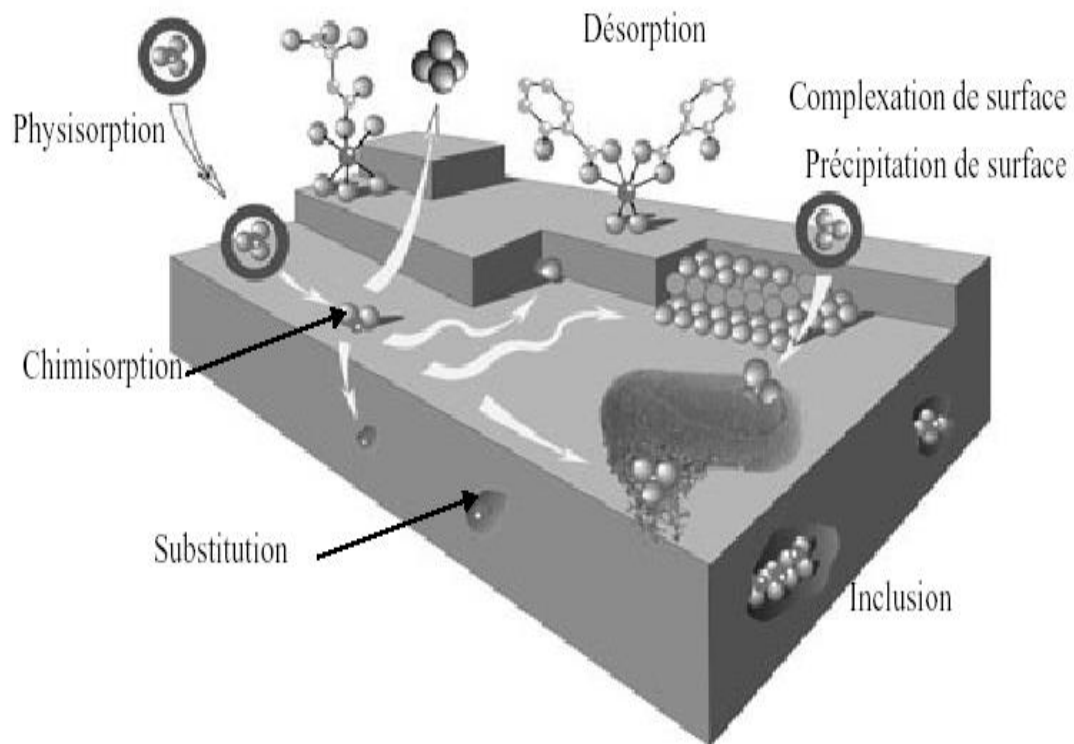


Figure 11. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [58].

IV.4. Facteurs influençant l'adsorption

IV.4.1. Concentration

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment

qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

IV.4.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

IV.4.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [59,60].

IV.4.4. La 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).

IV.5. Paramètres thermodynamiques 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 procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations 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. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [61,62].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (7)$$

Avec

K_d : *coefficient de distribution (L/g)*

C_0 : *concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)*

C_{eq} : *concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)*

V : *volume de l'adsorbat (mL)*

m : *masse de l'adsorbant (g)*

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (8)$$

Nous permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (KJ/mole)

ΔS : Entropie (KJ/mole. °K)

G : Energie libre (KJ/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole. °K)

T : température (°K)

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. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

IV.5.1. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [63,64].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

IV.5.2. Modèles cinétiques

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 [65,66]. Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

IV.5.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [67] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

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

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (11)$$

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

q_e : Capacité d'adsorption (mg / g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

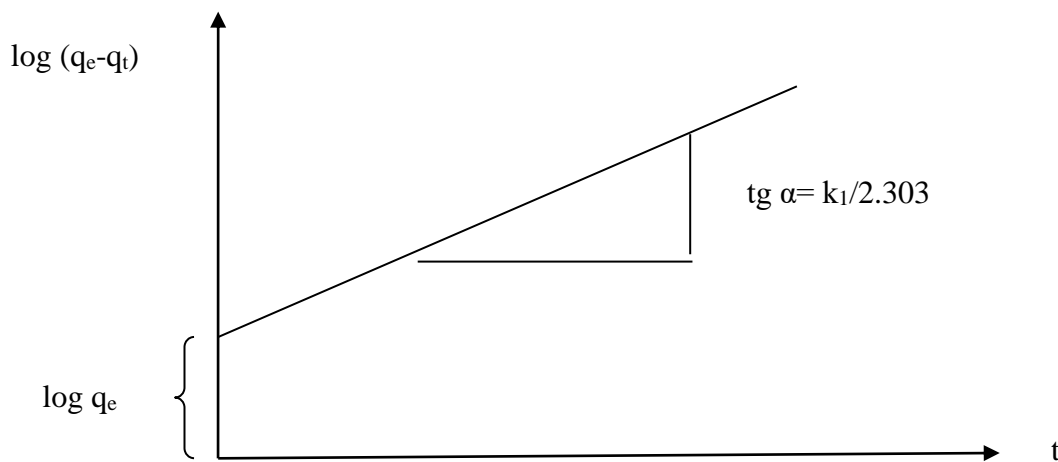


Figure 12 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

IV.5.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [68,69] est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (13)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t .

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

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 $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$

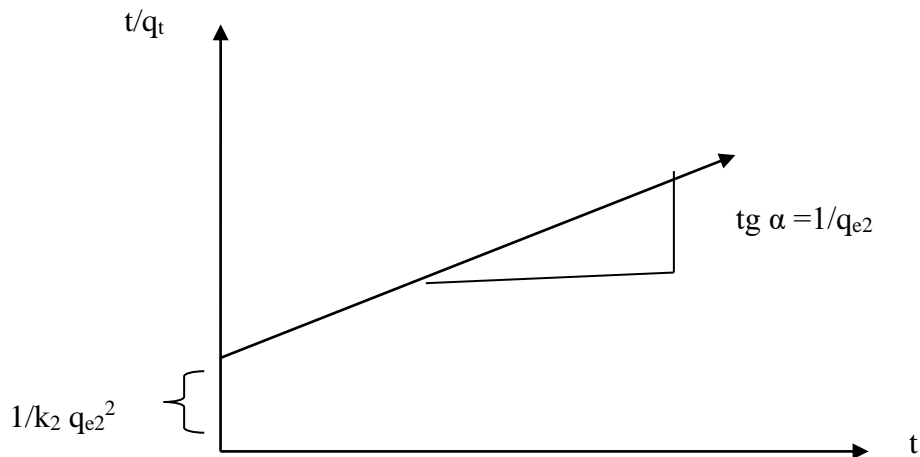


Figure 13 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

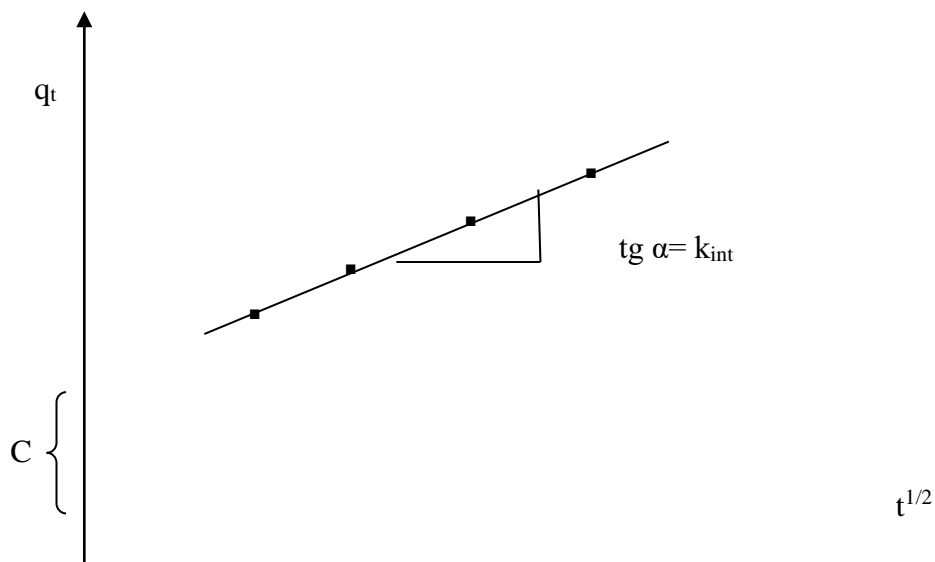
IV.5.2.3. Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [70] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (14)$$

Avec

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion (mg/g h^{-1/2})



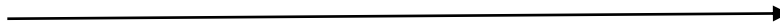


Figure 14: Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule

IV.6. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide.

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre. Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous:

IV .6.1. Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, a proposé une relation décrivant bien l'équilibre représenté par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = k_f C_{eq}^{1/n} \quad (15)$$

La constante k_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [71]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log(x/m)$ en fonction de $\log(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k_f)$.

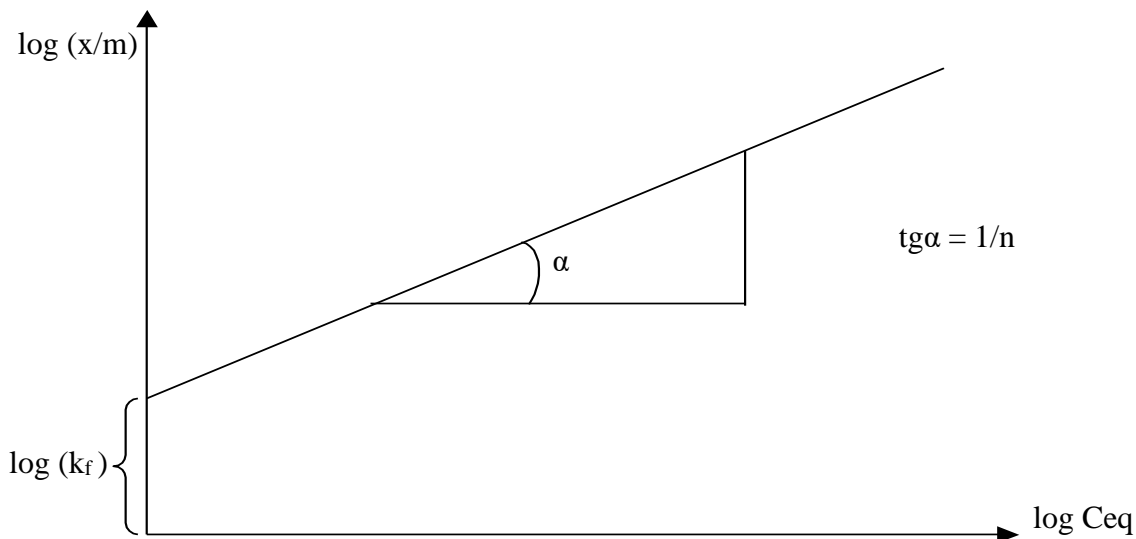


Figure 15 : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich

IV.6.2. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (16)$$

Où :

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

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

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

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

La représentation graphique de $C_{eq} / (X/m)$ en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L b$, et de pente $1/b$.

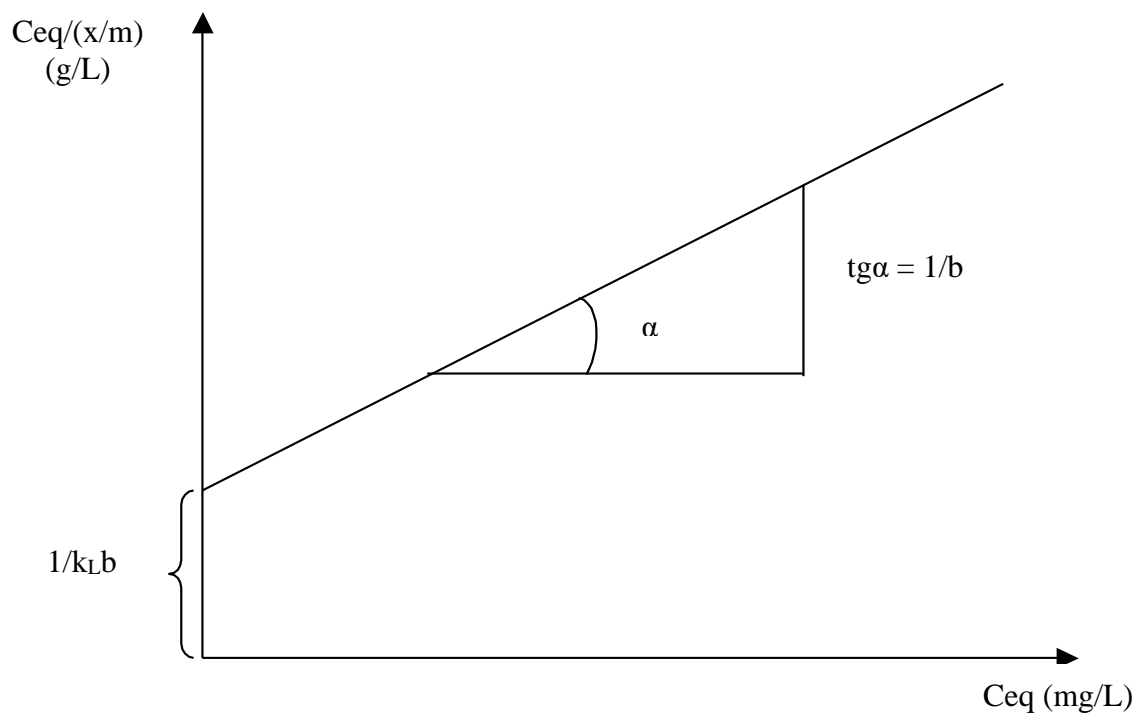


Figure 16 : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

Conclusion

Dans le présent travail de recherche nous avons étudié la capacité d'adsorption de deux colorants par une biomasse végétale, très disponible sur le territoire national.

La première partie de cette étude a été consacré à la caractérisation en déterminant l'indice d'iode qui est un indicateur très important de la microporosité les valeurs obtenues sont 369.82 mg/g pour les feuilles du prunier et 263.48 mg/g pour les feuilles d'artichaut.

L'étude spectroscopique par infrarouge confirme la présence des groupements fonctionnels alcooliques, phénoliques et des groupements amines.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène et le jaune de Supranol. Cette étude a montré que ces deux adsorbants sont capable d'adsorbé efficacement les deux colorants. Pour le bleu de Méthylène la capacité maximale adsorbée est de 138.89 mg/g pour les feuilles du prunier à pH =6

et 142.86 mg/g pour les feuilles d'artichaut à pH 11. Par contre avec le Jaune de Supranol la capacité maximale adsorbée pour les feuilles du prunier est de 52.63 mg/g et 99mg/ g pour les feuilles d'artichaut, à pH 2.

La modélisation des isothermes a révélé que le modèle de Langmuir décrit d'une manière satisfaisante le processus d'adsorption, l'étude cinétique a montré que les réactions d'adsorption des deux colorants sont du pseudo deuxième ordre.

Pour les paramètres thermodynamiques l'analyse des résultats a montré que l'adsorption du bleu de Méthylène et le jaune de Supranol sur les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut est un phénomène spontané, favorable, exothermique et endothermique.

L'effet de la température sur l'élimination du bleu de Méthylène et le jaune de Supranol a montré que le processus d'adsorption est de nature physique ($\Delta H < 50$ Kj/mole).

Par conséquent compte tenu de l'ensemble des résultats fournis par cette étude ,les feuilles d'artichaut et les feuilles du prunier bon marché et assez disponible pourraient être considéré comme matériaux biologiques assez prometteur pour être utilisés en tant qu'adsorbants efficaces pour l'élimination des polluants organiques présents dans les effluents des industries textiles.

Liste des figures

Figure 1 : Structure du charbon actif.	8
Figure 2: Charbon actif en poudre	9
Figure 3 : Charbon actif granulé	10
Figure 4: Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose).	13
Figure 5 : Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu [43].	14
Figure 6: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques.	15
Figure 7: feuilles du prunier	17
Figure 8: feuilles d'artichaut	17
Figure 9. Représentation linéaire de l'isotherme de BET.	20
Figure10. Principe du phénomène de l'adsorption.	25
Figure 11. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [57].	26
Figure 12 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	30
Figure 13 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.	31
Figure 14: Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule	32
Figure 15 : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich	33
Figure 16 : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.	34
Figure 17. Spectre infra rouge pour les feuilles d'artichaut.	36
Figure 18. Spectre infra rouge pour les feuilles prunier	37
Figure 19. Valeurs de l'indice d'iode des deux adsorbants étudiés.	41
Figure 20. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de méthylène des deux adsorbants étudiés	42
Figure21. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.	43
Figure 22: Représentation du pH _{pzc} pour les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état naturel.	45
Figure 23: structure du bleu de méthylène	46
Figure 24 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	51
Figure 25. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol	52
Figure 26 : Effet du temps sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.	54
Figure 27: Effet du temps sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut	55
Figure 28: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier a l'état brut.	56

Figure 29: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut l'état brut.	57
Figure 30. Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du pH pour les feuilles du prunier a l'état naturel.	59
Figure 31. Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du pH pour les feuilles d'artichaut a l'état naturel.	60
Figure 32: Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène	62
Figure 33: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène Par les feuilles du prunier	62
Figure 34: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène Par les feuilles d'artichaut.	63
Figure 35 : Adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du Prunier et les feuilles d'artichaut.	65
Figure 36 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut	65
Figure 37: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut.	66
Figure 38. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.	68
Figure 39. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.	69
Figure 40. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles du prunier	69
Figure 41. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.	70
Figure 42. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.	70
Figure 43. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.	71
Figure 44. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les feuilles du prunier.	73
Figure 45. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les feuilles d'artichaut.	74
Figure 46. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les feuilles	

du prunier.	76
Figure 47. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les feuilles d'artichaut.	77
Figure 48. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du pH pour les feuilles du prunier a l'état naturel. $C_0=100$ mg/L	79
Figure 49. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du pH pour les feuilles d'artichaut a l'état naturel. $C_0=100$ mg/L	80
Figure 50. Effet de la température sur l'adsorption du jaune de supranol sur les feuilles du prunier et de l'artichaut.	82
Figure 51: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Jaune de supranol Sur les feuilles du prunier.	82
Figure 52: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Jaune de supranol Sur les feuilles d'artichaut a l'état naturel	83
Figure 53: Isotherme d'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état naturel.	85
Figure 54: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état naturel.	85
Figure 55: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut a l'état naturel.	86
Figure 56. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.	88
Figure 57. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Jaune de Supranol par les feuilles d'artichaut.	88
Figure 58. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.	89
Figure 59. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.	89
Figure 60. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier.	90
Figure 61. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.	90
Figure 62. Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du Prunier	93
Figure 63. Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du Prunier	94

Figure 64. Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.	95
Figure 65. Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.	96
Fig 66. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut ,a différent concentration en sel.	97
Fig 67. Modèle de Langmuir pour l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles d'artichaut	97
Fig 68. Model de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut	98
Fig 69. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier à différent concentration en sel.	98
Fig 70. Model de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.	99
Fig71. Model de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du Prunier.	99
Fig72. Isotherme d'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier à différente concentration en sel.	100
Fig73. Model de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.	100
Fig 74. Modèle de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier.	101
Fig 75. Isotherme d'adsorption du jaune de supranol par les feuilles d'artichaut à différente concentration en sel.	101
Fig 76: Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut	102
Fig 77: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.	102

Liste des tableaux

Tableau .1. Les principaux groupes chromophores et auxochromes	6
Tableau 2: Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants	11
Tableau 3: Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des colorants	12
Tableau 4. Valeurs de l'indice d'iode pour les deux adsorbants.	41
Tableau 5. Surface disponible au Bleu de méthylène pour les différents adsorbants	42
Tableau 6. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les deux adsorbants.	43
Tableau 7. Point de charge zéro des différents adsorbants.	44
Tableau 8. Quelques propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène	47
Tableau 9. Quelques propriétés physico-chimiques du Jaune de Supranol.	48
Tableau 10: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$	51
Tableau 11. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$).	52
Tableau 12: Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.	53
Tableau 13 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.	54
Tableau 14: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier à l'état brut. $C_0=100 \text{ mg/L}$	56
Tableau 15: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut à l'état brut. $C_0=100 \text{ mg/L}$	57
Tableau 16: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier à l'état naturel. $C_0=100 \text{ mg/L}$	58
Tableau 17: Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène par <i>Les feuilles d'artichaut à l'état naturel. $C_0=100 \text{ mg/L}$</i>	60
Tableau 18: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène	61
Tableau 19: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et d'artichaut à différentes températures.	63
Tableau 20 : Constante de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène	66
Tableau 21 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène	67
Tableau 22. Résultats de cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut.	71
Tableau 23. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier à l'état naturel.	73
Tableau 24. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles	

du d'artichaut a l'état naturel.	74
Tableau 25: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier. $C_0=100$ (mg/L)	75
Tableau 26: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du d'artichaut. $C_0=200$ (mg/L)	76
Tableau 27. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du prunier. $C_0=100$ mg/L	78
Tableau 28. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles d'artichaut à l'état naturel . $C_0=100$ mg/L	79
Tableau 29: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de supranol pour les deux adsorbants.	81
Tableau 30 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du jaune de supranol a différente température.	83
Tableau 31 : Constante de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol.	87
Tableau 32: Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de supranol	87
Tableau 33: Résultats de la cinétique d'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier et les feuilles d'artichaut	91
Tableau 34 : Effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles du prunier.	92
Tableau 35: Effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles du prunier.	92
Tableau 36: effet de l'agitation sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles d'artichaut.	94
Tableau37: effet de l'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles d'artichaut.	95
Tableau38 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de méthylène par les feuilles de prunier et les feuilles d'artichauts	103
Tableau39 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du jaune de supranol par les feuilles de prunier et les feuilles d'artichauts.	104

Bibliographie

- [1] Des JARDINS R., le traitement des eaux, 2^e Ed, Montréal : Ecole polytechnique de Montréal . 1997, P. 1-10.
- [2] Elodie Zawlotzki Guivarach.. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Institut Francilien des Géosciences, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [3] Grégoire Crini, Pierre-Marie Badot.
Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, Prog. Polym. Sci. (2007).
- [4] Nigam, P., I.M.Banat, D.Singh et R.Marchant, Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, Process Biochem. 31, 435-442 (1996).
- [5] Xu, Y., et R.E. Lebrun, "Treatment of Textile Dye Plant Effluent by Nanofiltration Membrane", Sep. Sci. Technol. 34, 2501-2519 (1999).
- [6] Balanosky, E., F. Herrera, A. Lopez et J. Kiwi, Oxidative degradation of Textile Waste water Modelling Reactor Performance, Water Res. 34, 582-596 (2000).
- [7] Konsowa, A.H., "Decolorization of Waste Water Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor", Desalination 158, 233-240 (2003).
Photochemical Oxidation, Text. Chem. C [9] Yang, Y., D.T. Wyatt et M. Bahorshky, "Decolorization of Dyes Using UV/[H₂O₂]", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 30, 27-35 (1998).
- [8] Gorduza, V.M., Tofan, L., Suteu, D., Gorduza, E.V. : Biomateriau-Biotehnologie- Biocontrol, Cermi, Iasi, Romania, (2002).

- [9] El- Shafey, E., Cox, M., Pichagin, A.A., Appleton, Q. : Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution , J. Chem. Technol, biotechnol., 2002. 77,429-436
- [10] Yang, Y., D. T. Wyatt et M. Bahorshky, ‘‘ Decolorization of Dyes Using UV/ H₂O₂ Photochemical Oxidation , ‘‘Text.Chem. Color. 30, 27-35 (1998) .
- [11] Robinson , T., G.McMullan, R. Marchant et P. Nigam, Remediation of Dyes in Textile Effluent : A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, ‘‘ bioresour. Technol. 77 , 247-255 (2001).
- [12] Carg, V, K .,R. Gupta, A.B. Yadav et R .Kumar , ‘‘Dye Removal from Aqueous Solution by adsorption on Treated Sawdust , ‘‘Bioresour . Technol. 89 ,121-124 (2003).
- [13] Annadurai, G.,S.J.L.Duu , ‘‘Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes From Aqueous solution , ‘‘J. Hasard. Mater. 92, 263-274 (2002).
- [14] Al Ghouti, M., M . Khraisheh, S. Allen et M. Ahmad, ‘‘The Removal of Dye from Textile Wastewater : A Study of the physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth, ‘‘J. Environ . Manage. 69, 229-238 (2003).
- [15] Robinson, T., B. Chandran et P. Nigam , ‘‘Removal of Dyes from a Synthetic Textile Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw , ‘‘Water Res. 36, 2824-2830 (2002).
- [16] Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies. Environment. Poll., 2005, XX, pp.1-10.
- [17] McKay, G., Ho, Y.S. Pseudo second –order model for sorption process. Process. Biochem., 1999. 34, pp. 45 1-465.
- [18] Joseph O. Etude du potentiel d’utilisation des résidus agricoles solides pour le traitement d’eaux polluées. (Mémoire de master II) INSA-LYON, mai 2005, 46 p.

[19] Reddad Z. Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel – Etude expérimentale et modélisation . Thèse , Nante, traitement d'eaux polluées . (Mémoire de Master II) INSA-LYON ,mai 2005 , 46 p.

[20] Kumar U., Bandyopadhyay M. sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk.Biores.Technolog., 2006, 97,pp.104-109.

[21] Cing, S.et O.Yesilada, “Astrazon Red Dye Decolorization by Growing cells and Pellets of *Funalia trogii*,”J. Basic Microbiol. 44, 263-269 (2004).

[22] Gorduza, V .M., Tofan, L., Suteu, D., Gorduza, E.V. : Biomatériau-Biotechnologie-Biocontrol, Cermi, Iasi, Romania, 2002 .

[23] Vieira Regine, H.S.F., Volesky, B., Biosorption : a solution to pollution ,Internatl . Microbiol ., 2000 ,3, 17-24.

[24] « Les colorants » <http://huseyin.kilic.free.fr/synthetiques.htm>

[25] Encyclopédie Encarta2008/ colorants

[26] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.

[27] Encyclopédie Universalis 2008/ Colorants

[28] Carmen Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.

[29] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation.

Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007

[30] Marc Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, 2003

- [31] Namasivayam, C., Prabha, D., kumutha, M., 1998a. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith . *Bioresource Technology* 64, 77-79.
- [32] Guo, Y., Yang, S.,Fu, Qi, J., Li, R., Wang,Z., 2003. Adsorption of malachite green on micro and mesoporus rice husk based activated carbon .*Dyes and pigments* 3 ,219-229.
- [33] Rajeshwarisivaraj, Namasivayam, C., Kadirvelu , K., 2001. Orange peel asan adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions . *Waste Management* 21, 105-110.
- [34] Annadurai, G., Juang, RS., Lee, D.J., 2002. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution . *journal of Hasardous Materials B92*, 263-274.
- [35] Runping Han ,Weihua Zou ,Weihong Yu , Shujian Cheng , Yuanfeng Wang and Jie Shi. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 141 ,Issue 1,6 March 2007 ,Pages 156-162.
- [36] C,-H, Weng, et al.,Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on to pineapple leaf powder. *J.Hazard.Mater.*(2009).
- [37] Gregorio Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biores. Technol.*, 2005, 97, pp. 1061-1085.
- [38] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Miner. Process.*, 1998, 53, pp. 107-120
- [39] BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M. and ADRIAN, D.D. A review of potentially low costs sorbents for heavy metals. *Water Research*, 1999, vol. 33, no. 11, p. 2469-2479.
- [40] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technolog.*, 2006, 97, pp. 104-109.
- [41] Arnaud P. *Chimie organique*. 16e édition, Bordas, Paris, 1997, 529 p. ISBN 2-10-0032707-0
Bailey S.E., Olin T.J., Brace R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents, for heavy metals. *Wat. Res.*, 1998, 33, pp. 2469-2479.
- [42]] E. Soltes and T. Elder. *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.

[43] *Molecular Cell Biology*, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.

[44] Peternel W.S., Winkler-Hechenleitner A.A., and Gomez Pineda E.A. Adsorption of Cd (II) and Pb(II) on to functionalized formic lignin f

[45] An H.K., Park B.Y., Kim D., Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Res.*, 2001, 35, pp. 3551- 3556

[46] Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments.*, 2004. 60, pp. 69-84.

[47] Reddad Z. Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation. Thèse, Nantes, Université de Nantes, 2002. 287p.

[48] Pignon-Metivier H.. Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active couplage ultrafiltration - Adsorption, Nantes, Université de Nantes, 2001, 244p.

[49] Michelle Clements. Granular activated carbon management at a water treatment Plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).

[50] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).

[51] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.

[52] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. *Carbon Sci.* 5, 170. (2004)..

[53] Pignon-Metivier H.. Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active couplage ultrafiltration - Adsorption, Nantes, Université de Nantes, 2001, 244p.

[54] Smith A.L (1979). *Applied infrared spectroscopy*. John wiley and Sons, New York, 1-3.

[55] Whetset KB (1991). *The first fifty years of near –infrared spectroscopy in America*.

[56] *Methodes spectroscopique pour la chimie organique*, Masson, Paris, 1997 pour la traduction française.

[57] Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004.

[58] Louis Robert. *Adsorption. Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire*, J 2730.

- [59] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428. (2002).
- [60] Slejko, F.L.1985. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York
- [61]. Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam
- [62]. Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222
- [63] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [64] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [65] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sc.*274 (2004) 371-379
- [66] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [67] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73 (1951) 373-380
- [68] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.J.*70 (1998) 115-124
- [69] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.*34 (1999) 451-465
- [70] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, *Eng Div. Am Soc Civil Eng* (1963).
- [71] Cooney, D. O. , 1999. Adsorption Design for waste water Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton , FL .
- [72] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [73] 67fiche de données de sécurité MERCK EUROBOB selon la directive européenne 19/155/ CEE.
- [74] G. CHARLOT dosages absorptiométriques des éléments minéraux.

[75] Meenakshi Goyal□, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179.

[76] F.A. Batzias, D.K. Sdiras *.Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–

[77] Sbah Elbariji a, Maria Elamine a, Habiba Eljazouli a, Hassan Kabli a, Abdellah Lacherai b, Abdallah Albourine a,. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application a l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321.

[78] P. Pengthamkeerati , T. Satapanajaru, O. Singchan .Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156 [79] Gao,S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso 1994,163,138

Annexe A

Tableau 1. Résultats de l'isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène par les feuilles du prunier à l'état naturel.

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.33	6.21
75	1.74	9.16
100	1.04	12.37
125	0.78	15.53
150	1.67	18.54
175	1.52	21.68
200	2.04	24.74
300	6.73	36.66
400	17.44	47.82
500	23.15	59.61
600	23.69	72.04
700	29.76	83.78
800	39.35	95.08
900	57.14	105.36
1000	73.93	115.76
1200	204.76	124.40
1400	353.57	130.80
1600	517.86	135.27

Tableau 2. Résultats de l'isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène par les feuilles du

d'artichaut à l'état naturel .

Co(mg/L)	Ceq	x/m(mg/g)
50	0.81	6.15
75	1.08	9.24
100	1.17	12.35
150	1.83	18.52
200	2.02	24.75
300	4.77	36.90
400	11.37	48.58
500	18.57	60.18
600	27.68	71.54
700	33.99	83.25
800	35.54	95.56
900	42.80	107.15
1000	50.00	118.75
1200	173.51	128.31
1600	476.19	140.48
2000	888.10	138.99

Annexe B

Tableau 3. Résultats de l'isotherme d'adsorption du Jaune de supranol par les feuille du prunier à l'état naturel .

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	2.61	5.92
100	3.36	12.08
150	6.27	17.97
200	12.31	23.46
300	57.46	30.32
400	144.78	31.90
500	217.16	35.35
600	295.52	38.06

Tableau 4. Résultats de l'isotherme d'adsorption du Jaune de supranol par les feuille d'artichaut à l'état naturel.

Co (mg/L)	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)
50	3.13	5.86
100	3.88	12.01
200	4.25	24.47
300	4.18	36.98
400	5.30	49.34
500	25.22	59.35
600	60.52	67.43
750	114.93	79.38
800	141.79	82.28
900	261.19	79.85
1000	344.03	82.00

Annexe C

Tableau 5. Cinétique d'adsorption du bleu de methylene par les feuilles du
Du prunier à l'état naturel . Co=200 mg/L

t (mn)	t 1/2	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	ln (Qe-Qt)	t/Qt
5	2.236	2.393	24.70	-2.20	0.20
10	3.162	2.351	24.71	-2.25	0.40
20	4.472	2.280	24.72	-2.33	0.81
30	5.477	2.583	24.68	-2.00	1.22
45	6.708	2.042	24.74	-2.70	1.82
50	7.071	1.601	24.80	-4.42	2.02
60	7.745	1.506	24.81	0.00	2.42

Tableau6 . Cinétique d'adsorption du bleu de methylene par les feuilles du

Du prunier à l'état naturel . Co=100 mg/L

t(mn)	t 1/2	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	ln(Qe-Qt)	t/Qt
5	2.236	3.083	12.115	-1.170	0.413
10	3.162	2.202	12.225	-1.609	0.818
20	4.472	1.107	12.362	-2.761	1.618
30	5.477	0.750	12.406	-3.985	2.418
45	6.708	0.655	12.418	-5.006	3.624
50	7.071	0.637	12.420	-5.412	4.026
60	7.745	0.601	12.425	0.00	4.829

Tableau 7. Cinétique d'adsorption du Bleu de methylene par les feuilles du

D'artichaut à l'état naturel . Co=100 mg/L

temps(mn)	Temps 1/2	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	Ln(Qe-Qt)	T/Qt
5	2.24	1.024	12.372	-2.8090	0.404

10	3.16	0.780	12.403	-3.5145	0.806
20	4.47	0.726	12.409	-3.7694	1.612
30	5.47	0.673	12.416	-4.1124	2.416
45	6.7	0.548	12.432	-7.2034	3.620
60	7.74	0.726	12.409	-3.7694	4.835
90	9.48	0.738	12.408	-3.7069	7.254
120	10.95	0.542	12.432	0.00	9.652

Tableau 8. Cinétique d'adsorption du Bleu de methylene par les feuilles du D'artichaut à l'état naturel. $C_0=75$ mg/L

temps(mn)	Temps 1/2	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	log(Qe-Qt)	T/Qt
5	2.24	0.89	9.26	-2.12	0.54
10	3.16	0.90	9.26	-2.12	1.08
15	3.87	0.93	9.29	-2.42	1.62
20	4.47	0.71	9.29	-2.42	2.15
30	5.47	0.71	9.29	-2.47	3.23
45	6.7	0.68	9.29	-2.42	4.85
60	7.74	0.71	9.30	-2.56	6.45
90	9.48	0.62	9.31	-2.78	9.66
120	10.95	0.49	9.38	0.00	12.80

Annexe D

Tableau 9. Cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du Du prunier à l'état naturel . $C_0=100$ mg/L

Temps(min)	t(1/2)	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	Log(Qe-Qt)	t/Qt(g min/mg)
------------	--------	-----------	----------	------------	----------------

5	2.24	28.66	8.92	1.05	0.56
10	3.16	20.82	9.90	0.63	1.01
20	4.47	7.76	11.53	-1.42	1.73
30	5.48	7.46	11.57	-1.58	2.59
45	6.71	7.16	11.60	-1.78	3.88
60	7.75	7.01	11.62	-1.90	5.16
90	9.49	6.72	11.66	-2.19	7.72
120	10.95	5.97	11.75	-3.98	10.21
180	13.42	5.82	11.77	0.00	15.29

Tableau 10. Cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du
Du prunier à l'état naturel . Co=200 mg/L

Temps(min)	t(1/2)	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	Log(Qe-Qt)	t/Qt(g min/mg)
5	2.24	138.81	7.65	2.78	0.65
10	3.16	108.21	11.47	2.51	0.87
20	4.47	70.07	16.24	2.02	1.23
30	5.48	42.39	19.70	1.40	1.52
45	6.71	25.30	21.84	0.65	2.06
60	7.75	28.28	21.46	0.83	2.80
90	9.49	11.42	23.57	-1.68	3.82
120	10.95	11.27	23.59	-1.78	5.09
180	13.42	9.93	23.76	0.00	7.58

Tableau 11 . Cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du
D'artichaut à l'état naturel . Co=100 mg/L

Temps(min)	t(1/2)	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	Log(Qe-Qt)	t/Qt(g min/mg)
5	2.24	6.57	11.68	-1.06	0.43
10	3.16	6.19	11.73	-1.21	0.85
20	4.47	5.90	11.76	-1.34	1.70

30	5.48	7.16	11.60	-0.87	2.59
45	6.71	5.82	11.77	-1.38	3.82
60	7.75	4.55	11.93	-2.37	5.03
90	9.49	4.03	12.00	-3.58	7.50
120	10.95	4.78	11.90	-2.11	10.08
180	13.42	3.81	12.02	0.00	14.97

Tableau 12. Cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol par les feuilles du D'artichaut à l'état naturel . Co=200 mg/L

Temps(min)	t(1/2)	Ceq(mg/L)	Qt(mg/g)	Log(Qe-Qt)	t/Qt(g min/mg)
5	2.24	10.75	23.66	-0.47	0.21
10	3.16	10.45	23.69	-0.53	0.42
20	4.47	6.72	24.16	-2.11	0.83
30	5.48	11.34	23.58	-0.36	1.27
45	6.71	8.96	23.88	-0.91	1.88
60	7.75	9.40	23.82	-0.78	2.52
90	9.49	7.09	24.11	-1.78	3.73
120	10.95	6.79	24.15	-2.04	4.97
180	13.42	5.75	24.28	0.00	7.41

Annexe E

Tableau 13. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut. Nacl 0.001M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	2.24	5.97
100	6.42	11.70
200	8.43	23.95

300	8.81	36.40
400	14.93	48.13
500	26.12	59.24
600	41.79	69.78
700	95.52	75.56
800	147.01	81.62
1000	261.19	92.35

Tableau 14. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut. NaCl 0.01M

Co (mg/L)	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)
50	3.73	5.78
100	5.37	11.83
200	11.87	23.52
300	12.69	35.91
400	18.51	47.69
500	26.12	59.24
600	51.87	68.52
700	8.13	86.48
800	140.30	82.46
1000	279.85	90.02

Tableau 15. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles d'artichaut. NaCl 0.1M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	3.36	5.83
100	5.22	11.85
200	10.30	23.71
300	15.22	35.60
400	18.21	47.72
500	26.94	59.13

600	47.84	69.02
700	73.58	78.30
800	116.42	85.45
1000	261.19	92.35

Tableau 16. Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles d'artichaut. NaCl 0.1M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.71	6.16
100	1.64	12.30
200	7.62	24.05
300	12.62	35.92
400	47.62	44.05
500	33.15	58.36
600	82.62	64.67
700	105.36	74.33
800	148.36	81.45

Tableau 17. Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles d'artichaut. NaCl 0.01M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.64	6.17
100	2.43	12.20
200	7.20	24.10
300	14.88	35.64
400	22.32	47.21
500	39.17	57.60
600	61.90	67.26

700	110.12	73.74
800	141.82	82.27

Tableau 18. Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles d'artichaut. Nacl 0.001M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.71	6.16
100	1.55	12.31
200	3.79	24.53
300	6.90	36.64
400	17.38	47.83
500	35.95	58.01
600	59.52	67.56
700	74.40	78.20
800	122.02	84.75

Tableau 19. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier . Nacl 0.001M

Co(mg/L)	Ceq((mg/L)	x/m(mg/g)
50	6.64	5.42
100	6.79	11.65
200	15.52	23.06
300	61.12	29.86
400	105.22	36.85
500	179.85	40.02
600	261.19	42.35
700	370.15	41.23

800	443.28	44.59
1000	635.82	45.52

Tableau 20. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier. NaCl 0.01M

Co(mg/L)	Ceq((mg/L)	x/m(mg/g)
50	5.15	5.61
100	6.79	11.65
200	22.24	22.22
300	66.42	29.20
400	137.31	32.84
500	235.07	33.12
600	298.51	37.69
800	478.36	40.21
1000	638.06	45.24

Tableau 21. Effet de la force ionique sur l'adsorption du Jaune de supranol par les feuilles du prunier . NaCl 0.1M

Co(mg/L)	Ceq((mg/L)	x/m(mg/g)
50	2.69	5.91
100	3.13	12.11
200	17.16	22.85
300	82.84	27.15
400	159.70	30.04
500	261.19	29.85
600	332.09	33.49
700	410.45	36.19
800	525.37	34.33

1000	697.01	37.87
------	--------	-------

Tableau 22. Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles du prunier. NaCl 0.001M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.20	6.22
100	0.36	12.45
200	1.11	24.86
300	2.14	37.23
400	2.80	49.65
500	3.54	62.06
600	12.74	73.41
700	16.67	85.42
800	28.15	96.48

Tableau 23. Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles du prunier. NaCl 0.01M

Co(mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.15	6.23
100	0.35	12.46
200	0.98	24.88
300	2.84	37.15
400	6.55	49.18
500	12.38	60.95
600	30.36	71.21
700	37.02	82.87
800	71.90	91.01

Tableau 24. Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de methylene par les feuilles du prunier. NaCl 0.1M

Co (mg/L)	Ceq(mg/L)	x/m(mg/g)
50	0.40	6.20
100	0.44	12.44
200	1.83	24.77
300	7.38	36.58
400	13.69	48.29
500	42.38	57.20
600	43.69	69.54
700	76.49	77.94
800	95.83	88.02