



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

La République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'Enseignement Supérieur & la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie d'environnement

Thème

Biosorption des polluants organiques par une plante sauvage

Présenté par :

Fatima Zohra CHERIEF Sarra Zohra DJEZZAR

Soutenu le 30/06/2020 devant le jury composé de :

Président :	Mr TERMOUL Mourad	M.C.B	UMAB - Mostaganem
Examineur :	Mme ZERHOUNI Anissa	M.A.A	UMAB - Mostaganem
Encadreur :	Mme ATTOUTI Salima	M.C.B	UMAB - Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

REMERCIEMENT

En guise de reconnaissance, nous tenons à témoigner nos sincères remerciements à Dieu tout d'abord et à toutes les personnes qui ont contribués de près ou de loin au bon déroulement de notre projet de fin d'étude et à l'élaboration de ce modeste travail.

Nos sincères gratitudees à Mm S. Attouti de nous avoir encadré, nous la remercier pour ses conseils, son aide et son intérêt incontestable qu'elle porte à tous les étudiants.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de laboratoire de recherche (Mme Douara, Mme Mekibes ...) Pour leurs patiences, leurs conseils pleins de sens et pour le suivi et l'intérêt qu'ils ont portaient à nos travaux.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire

Enfin, nous n'oserions oublier de remercier tout le corps professoral de l'université de Mostaganem ABD El Hamid Ibn Badis, pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études

CHERIEF & DJEZZAR

DEDICACE

Je tiens à dédier ce modeste travail :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leurs amour, leurs tendresse, leurs soutien, leurs prières tout au long de mes études, pour qui ont fait de moi, ce que je suis aujourd'hui.

A mes chères sœurs (Meriem, Rahma Asma et Zineb) pour leurs encouragements permanents, et leurs soutien moral,

A mes chers frères (Aboubaker, Amine, Ahmed et Sofiane), pour leurs appuis et leurs encouragements,

A mes nièces et mes neveux

A tous mes amis pour leurs soutiens tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infallible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Sara

DEDICACE

Dédie ce mémoire à :

· Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité. A toute ma famille et à la mémoire de ma chère cousine ainsi qu'à mes copines.

En fin à toute personne ayant attribué de ce mémoire de près ou de loin.

CHERIEF Fatima Zohra

Liste des abréviations

BM : Bleu méthylène

RHB : Rhodamine B

C₀ : Concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

C_e : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).

m : Masse du solide absorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

Abs : L'absorbance de la solution (nm)

Taux : Taux d'élimination (%)

pH : Potentiel Hydrogéné.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_e (exp) : Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g).

Q_e (th) : Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g).

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

Q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

K₁ : Constante de vitesse du premier ordre (min).

K₂ : Constante de vitesse du second ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

K_d : Constante d'équilibre.

K_f : Constante de Freundlich.

K_i : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

A, B : Constantes de Temkin (L.mg⁻¹).

n : Coefficient de Freundlich.

R : Constante des gaz parfait (8.32 J.mol⁻¹.K⁻¹).

R₂ : Coefficient de corrélation.

RL : Le facteur de séparation.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

X : Quantité de soluté adsorbée (mg).

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (J.mol⁻¹).

ΔG° : Variation d'énergie libre standard (J.mol⁻¹).

ΔS° : Variation de l'entropie standard (J.mol⁻¹.K⁻¹).

Liste des tableaux

Chapitre II : Procédure expérimentale

Tableau. II. 1: Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène et de la Rhodamine b	12
Tableau. II. 2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage	15
Tableau. II. 3: effet de la concentration en BM et RHB sur un biosorbant	16
Tableau. II. 4: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de BM et RHB par un biosorbant	17
Tableau. II. 5 : Etude de l'effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption de le BM et RHB.....	18
Tableau. II. 6 : Étude de l'effet de pH sur l'adsorption de BM et RHB par le biosorbant	19
Tableau. II. 7: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de BM et RHB	20
Tableau. II. 8: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié	21
Tableau. II. 9: Etude de l'isotherme d'adsorption de BM par un biosorbant	22
Tableau. II. 10: Etude de l'isotherme d'adsorption de RHB par un biosorbant	22
Tableau. II. 11 : Valeurs du facteur de séparation	24
Tableau. II. 12 : Valeurs des paramètres pour chaque modèle	25
Tableau. II. 13: Etude cinétique de l'adsorption de BM sur un biosorbant pour $C_0=30$ et 50 mg/L	26
Tableau. II. 14: Etude cinétique de l'adsorption de RHB sur un biosorbant pour $C_0=5$ et 10mg/L	26
Tableau. II. 15 : Résultats de la cinétique d'adsorption	28

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure. I .1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	4
Figure. I. 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [20].....	6

Chapitre II : Procédure expérimentale

Figure. II .1: Les roseaux sauvages.....	10
Figure. II 2: Formule brute de(a) BM et (b)RHB	12
Figure. II .3: La courbe d'étalonnage de le BM (a) et la RHB(b).....	15
Figure. II .4: Etude de l'effet de la concentration pour (a) BM et (b)pour RHB	16
Figure. II. 5: Étude du temps d'équilibre de l'adsorption de (a) BM, (b) de RHB.....	17
Figure. II. 6: Étude de l'effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption de (a) BM et (b) RHB	18
Figure. II. 7: Étude de l'effet de pH sur l'adsorption de (a) BM et (b) RHB	19
Figure. II .8: Étude de l'effet de T sur l'adsorption de (a) BM et (b) RHB par le biosorbant	20
Figure. II.9 : Isotherme d'adsorption de BM et RHB	22
Figure. II.10: Isotherme d'adsorption de BM et RHB selon le modèle de Langmuir	23
Figure. II.11 : Isotherme d'adsorption de (a) BM et (b) RHB selon le modèle de Freundlich.....	23
Figure. II.12: Isotherme d'adsorption de(a) BM et (b) RHB selon le modèle de Temkin	24
Figure. II .13: Représentation graphique du modèle de 1er ordre pour (a) BM et (b) RHB.....	27
Figure. II .14: Représentation graphique du modèle de 2nd ordre pour (a) BM et (b) RHB.....	27
Figure.II .15: Modèle de diffusion intraparticule pour (a) BM et (b) RHB	28

Table des matières

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I) Généralités sur les colorants	3
I.1. Introduction	3
I.2. Définitions	3
I.3. Pollution par les colorants	3
I.4. Procédés de traitement des colorants.....	3
II) Généralités sur l'adsorption.....	3
II.1. Définition	4
II.2. Différents types d'adsorption	5
II.2.1 L'adsorption physique	5
II.2.2. L'adsorption chimique	5
II.3. Description du mécanisme d'adsorption	5
II.4 Les isothermes d'adsorption	6
II.4.1. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	6
III) Généralités sur l'adsorbant.....	8
III.1 Introduction	9
III.2 Définition	9

Chapitre II : Procédure expérimentale

1. Les roseaux sauvages	10
I. Matériels et méthodes	11
I.1. Préparation du biosorbant.....	11
I.2 Application à l'adsorption	11

I.2.1 Bleu de méthylène	11
I.2.2 Rhodamine B	11
I.3. Préparation des solutions	12
I.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage du spectrophotomètre.....	13
I.5. Protocole expérimental d'adsorption.....	13
I.6. Etude des paramètres influençant l'adsorption.....	13
I.6.1. Effet de la concentration	13
I.6.2. Effet du temps de contact	13
I.6.3. Effet de la dose	14
I.6.4. Effet de pH	14
I.6.5. Effet de la température	14
I.6.6. Etude cinétique	14
I.6.7. Isotherme d'adsorption	15
II. Résultats et discussions :.....	15
II.1. la courbe d'étalonnage.....	15
II.2. Effet de la concentration :	16
II.3. Effet de temps :	17
II.4. Effet de la dose :.....	18
II.5. Effet de pH :	19
II.6. Effet de la température :.....	20
II.7. Isotherme de l'adsorption :.....	22
II.8. Modèle cinétique :.....	25
II.8.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren) :.....	26
II.8.2. Modèle cinétique de second ordre :.....	27
II.8.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire :.....	27
Conclusion générale	30
Références bibliographiques	

Résumé

Introduction général

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées polluées par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais...) sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation floculation, oxydation...etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, actuellement plusieurs recherches ont été effectuées pour fabriquer de nouveaux adsorbants à partir des déchets végétales, plantes sauvages, argiles, zéolites.....

Introduction général

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement, nous avons choisi de valoriser une plante sauvage qui est les roseaux et l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination de deux colorants le Bleu de méthylène et la Rhodamine B

Le manuscrit comporte deux chapitres :

- le premier chapitre présente :

Une étude bibliographique relative aux définitions des colorants, la méthode de traitement choisie l'adsorption et les adsorbants.

-Le deuxième concerne la description de la procédure expérimentale :

- Matériel et des méthodes : est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- Résultats et discussion concerne la présentation des résultats obtenus pour la biosorption des deux colorants.

Enfin on termine avec une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

I. Généralités sur les colorants**I.1. Introduction**

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [2]

I.2. Définitions

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [3]. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques [4]. Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm) [5].

I.3. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du procédé industriel de coloration [7]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement (persistance, Bio-accumulation) en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [8].

I.4. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Des systèmes technologiques pour l'élimination de ces polluants organiques sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Dans cette étude, nous avons choisi un traitement physique qui est l'adsorption pour éliminer deux colorants le Bleu de Méthylène (BM) et la Rhodamine B (RHB) utilisés dans les industries textiles.

II. Généralités sur l'adsorption

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption est un phénomène de surface, définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [9].

L'adsorption des cations à l'interface liquide-solide s'effectue en particulier avec la compétition de diverses forces attractives entre les sites du SA (Solide(s) adsorbant(s)) et les cations en solution (liquide adsorbant) [10].

Dans l'adsorption le solide qui adsorbe s'appelle adsorbant, et la substance qui s'adsorbe s'appelle adsorbat. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat[11][12][13].

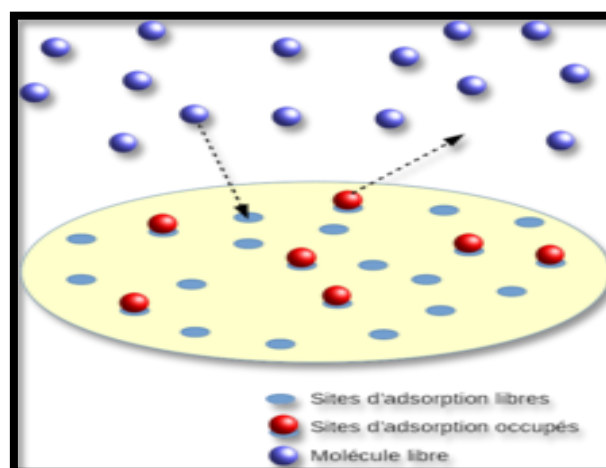


Figure. I .1:Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.2. Différents types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

II.2.1. L'adsorption physique

Appelée également physisorption, est un phénomène réversible et rapide dû à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol. La facilité d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique) [11][14][9][15].

II.2.2. L'adsorption chimique

Dite chimisorption ou, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. D'après WEBER [11][16], Cette liaison est spécifique, c'est à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. On parle de complexations de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [12].

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [17].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.[18]

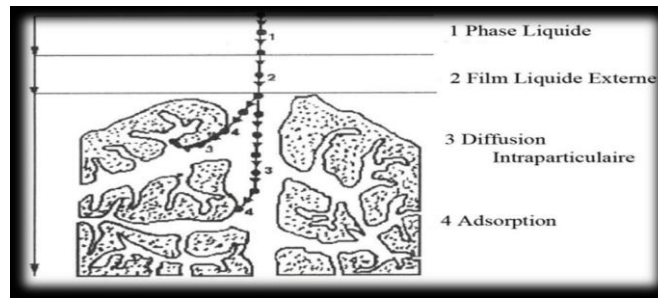


Figure. I. 2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [20].

II.4 Les isothermes d'adsorption

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbé, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu[12]. Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée X/m (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($X/m = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbé par masse de solide ou masse d'adsorbé par masse de solide[19].

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (1)$$

Où :

- C_0 : concentration initial de l'adsorbé (mg/L).
- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg/L).
- m : masse d'adsorbant (g).
- V : volume d'adsorbé (L).

II.4.1. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour étudier les isothermes d'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

* Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

* les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;

* l'adsorption se fait en monocouche ;

* il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'Équation

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (2)$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.
- K : Constante.
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

La linéarisation de cette équation donnera :

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K b} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (3)$$

Le tracé de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} donne une droite d'ordonnée à l'origine $1/Kb$ et de pente $1/b$

* Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. La forme logarithmique est :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant $\log K_f$ qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\log C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption.

* Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante.

$$q_e = (R_T / b_T) \cdot \ln (A_T C_e) \quad (6)$$

- b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,
- R : constante de gaz universel (8,314 K J/ mol),
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L)
- T : la température absolue

III. Généralités sur l'adsorbant

III.1 Introduction

L'adsorption ne dépend pas uniquement de la nature chimique des deux phases en présence, elle varie également en fonction de la structure de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce second paramètre, le terme de surface doit donc être étendu à la totalité de la surface externe géométrique, à laquelle s'ajoute, la surface interne due aux pores, aux cavités ou capillarités accessibles aux molécules gazeuses, pour un solide poreux.

L'interface n'est donc pas plane quand les adsorbants développent une porosité importante.

Rappelons que la porosité est le volume des pores (c'est à dire des interstices ou cavités), rapporté au volume total du grain de l'adsorbant. Selon la nature des adsorbants, on parle de solide macroporeux, mésoporeux ou microporeux. [24]

III.2 Définition

Le charbon actif est un adsorbant carboné fortement poreux, hydrophobe et apolaire préparé de façon à avoir un haut degré de porosité qui lui confère une surface spécifique considérable. Il est obtenu à partir de matières végétales, de matières d'origine minérale et de matières organiques animales. Il fait partie des adsorbants les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications en phase liquide et en phase gazeuse pour ses propriétés adsorbantes liées à la porosité et à la surface spécifique. La diversité de ses applications, son impact sur le développement industriel et la santé, montrent son importance à l'heure actuelle.[25]

- La surface spécifique : Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.
- La taille des grains : Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.
- La dureté : Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
- La densité : Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm^3 . L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm^3 , le lit du charbon actif fonctionne mieux.
- Indice d'iode : La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.
- La teneur en cendres : Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10%. [26]

L'objectif de cette étude consiste en la préparation d'un adsorbant à partir des roseaux sauvages afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile

L'étude porte sur l'adsorption du deux colorants le BM et la RHB par le biosorbant préparé.

1. Les roseaux sauvages

Cette plante est très commune sur toute la planète, dans les sols frais et humides, au bord des rivières, des lacs et des étangs. Elle aime les sols vaseux et résiste à la stagnation dans l'eau, mais est sensible au sel.

C'est une plante vivace, à tiges dressées, d'une hauteur de 1,5 à 3 mètres, de 10 mm de diamètre, se brisant facilement, portant des feuilles allongées, larges de 1 à 3 cm, d'un vert glauque. Les inflorescences groupent en haut des tiges des panicules d'épillets de couleur brun violacé. Cette plante se multiplie par de nombreux rejets issus des tiges souterraines traçantes.

Les inflorescences étaient utilisées pour faire de petits balais. La plante peut servir pour stabiliser les zones sujettes à l'érosion, elle est aussi considérée comme une plante envahissante.



Figure. II .1: Les roseaux sauvages

I. Matériels et méthodes

I.1. Préparation du biosorbant

Les roseaux sont récoltés à proximité de rivière d'oued Chlef à Mostaganem, sont lavées avec l'eau distillée et séchées à 60 °C pendant une nuit, elles sont broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,5 et 1mm.

I.2 Application à l'adsorption

Les colorants que nous avons choisis sont le bleu de méthylène et le rhodamine b. Nous avons ensuite étudié les paramètres influençant sur l'élimination de ces polluants le temps de contact, la concentration, la dose du biosorbant, le PH de la solution et la température ensuite Nous avons établis les isothermes d'adsorption et enfin une étude cinétique était effectuée.

I.2.1 Bleu de méthylène

Comme tous les colorants, BM se caractérise par sa persistance, sa toxicité et son pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Sa présence dans les systèmes aquatiques, même à faible concentration, réduit la pénétration de la lumière et a donc un effet néfaste sur la photosynthèse. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires. Les caractéristiques physico-chimiques de notre adsorbat, sont regroupées dans le tableau II.1. Sa développée est donnée sur la figure II.2.

I.2.2 Rhodamine B

La RHB appartient à la classe des colorants xanthenes, c'est un Colorant cationique Il est un colorant xanthène fortement rouge, largement appliqué en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [27]. Il a été couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [28], il est aussi utilisé comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le jute, le cuir et le coton [27].

La RHB est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Aux Etats-Unis les

« couleurs dans les règlements alimentaires » a classé la RHB comme un colorant illégal. Ainsi en raison de la nature dangereuse de la RHB. Quand ces substances s'accumulent dans le corps au fil du temps, il peut même causer le cancer. L'administration des aliments et des médicaments FDA, a maintenant réglementé l'utilisation de RHB des industries cosmétiques, en raison de sa carcinogénèse [27].

Tableau. II. 1: Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène et de la Rhodamine b

Propriétés	Bleu de méthylène	Rhodamine b
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire	319,85	479,01 ± 0,028 (g/mol)
Etat physique	Un solide cristallisé	Solide (poudre cristalline)
Aspect	Cristaux bleu foncé	Vert foncé
Odeur	Inodore	Inodore
Solubilité	40 g/l à 20°C	50(g/L) à 20C° dans l'eau
Absorbance maximale	665 nm	555(nm)

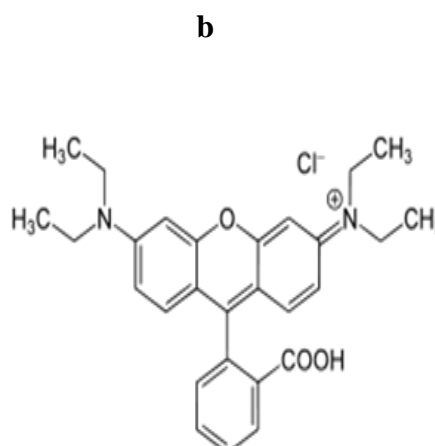
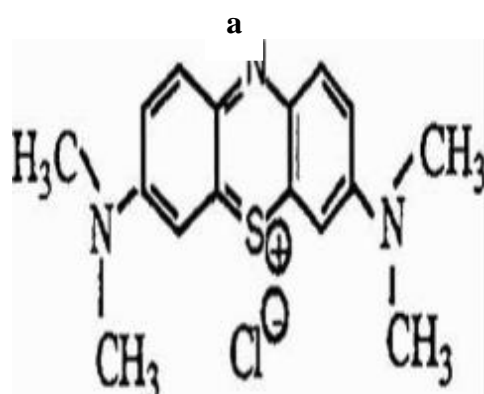


Figure. II 2: Formule brute de(a) BM et (b)RHB

I.3. Préparation des solutions

Les solutions aqueuses du bleu de méthylène et de la RHB de concentrations connues ont été préparées en dissolvant des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

I.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage du spectrophotomètre

La méthode consiste à préparer d'abord la solution mère I (SMI) de concentration 1000 mg/L à partir de laquelle nous avons préparé une solution mère II (SMII) de concentration 100mg /L, de cette solution toute une gamme de solutions de chaque colorant le du BM et de la RHB de concentrations bien déterminées a été préparée par dilution à l'eau distillée dans des fioles de 50 ml et ensuite analysée par spectrophotométrie afin de déterminer leurs absorbance qui nous permettra d'établir la courbe d'étalonnage du colorants.

I.5. Protocole expérimental d'adsorption

Les paramètres d'adsorption des matériaux préparés ont été déterminés en étudiant l'adsorption du BM et de RHB en fonction du temps, de la dose de l'adsorbant, et de pH de la solution [13,14].

I.6. Etude des paramètres influençant l'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée du deux colorants

I.6.1. Effet de la concentration

Dans le but de déterminer l'influence de la concentration sur la biosorption, On a introduit une masse de 0,1g de biosorbant dans une série de bécher contient des volumes de 25 ml des solutions de concentration 30,50,60 et 80 mg/L pour le BM et des concentrations de 5 et 10 mg/L pour le RHB l'ensemble est agité pendant 2h. Le mélange a été centrifugé pendant 15 minutes. Le surnageant a été analysé par le spectrophotomètre pour déterminer les concentrations résiduelles.

I.6.2. Effet du temps de contact

Afin d'étudier l'effet de temps qu'il faut pour que l'équilibre d'adsorption de BM sur le biosorbant soit atteint, nous avons suivi ces étapes : Dans une série de béchers, nous avons introduit 0,1 g de biosorbant dans 25 ml de chaque colorant de concentrations 30,50, 60 et 80 (mg/L). L'ensemble est agité pendant 10 minutes à 180 minutes. La séparation a été effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type Hettich Zentrifugen D 78532 Tuttigen, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles du BM ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre

I.6.3. Effet de la dose

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 25 ml de la solution de chaque colorant successivement on a introduit différentes masses : 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 de biosorbant. L'ensemble est agité séparément pendant un temps de contact déterminé précédemment. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

I.6.4. Effet de pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat et le mécanisme d'interaction entre le colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 ml de solution de chaque colorant de concentration connue ajustée à l'un des pH, dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentration (0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse optimale de biosorbant donnée. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

I.6.5. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par un biosorbant à base des roseaux, des flacons contenant 25 ml de solution à étudier de concentration connue auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

I.6.6. Etude cinétique

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des deux colorants, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes.

Un volume de 25 ml de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (5, 15, 20, 30, 60, 120 et 180 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

I.6.7. Isotherme d'adsorption

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,3 g de biosorbant avec 25 ml de BM de concentration initiale C_0 allant de 50 à 400(mg /L), le mélange est agité pendant un temps de contact de 2 heures, puis filtré et analysé. La même procédure est appliquée pour la RHB de concentrations de 5 à 350(mg/L) avec une masse de 0,2 g

On calcule ensuite la quantité adsorbée (x/m) est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m=[(C_0-C_e)/m.1000].V \tag{6}$$

II. Résultats et discussions

Les résultats sont regroupés dans les tableaux et figures suivants

II.1.la courbe d'étalonnage

Les résultats des absorbances sont représentés graphiquement sur la figure II.3.

Tableau. II. 2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

C (mg/l)	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Abs	0	0,209	0,304	0,4	0,475	0,616	0,692	0,776	0,852

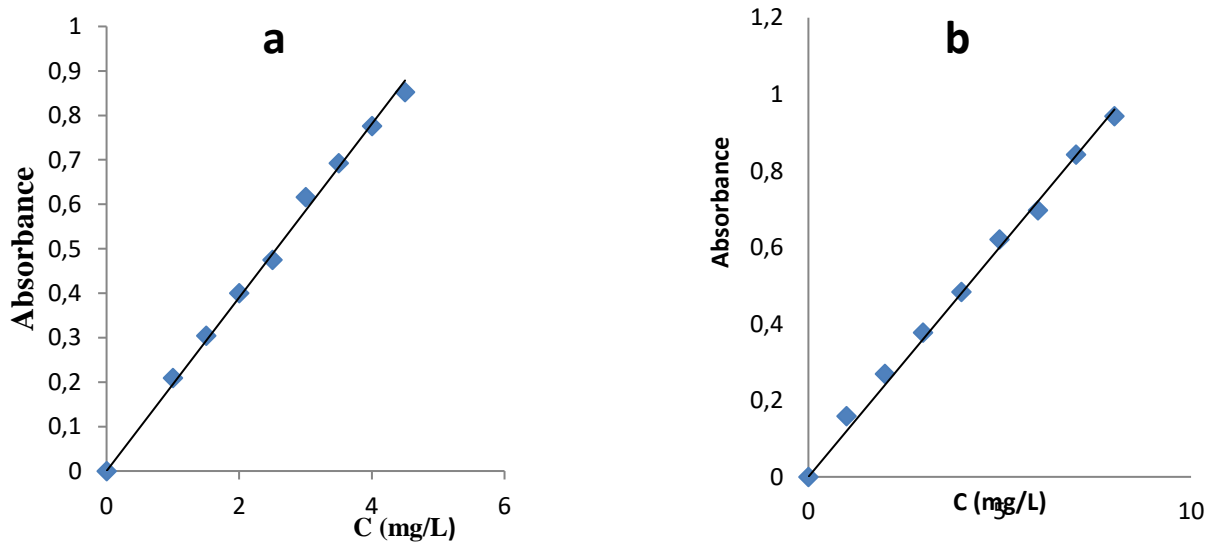


Figure. II 3: La courbe d'étalonnage de le BM (a) et la RHB(b)

D'après les graphes étudiés ; on a une évolution de l'absorbance mesuré à partir d'un spectrophotomètre UV visible en fonction de la concentration initiale. Les valeurs de l'absorbance augmentent progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution étudiée. Il s'agit d'une droite linéaire qui passe par l'origine son équation est :

Abs = 0.1952 C et la pente de la courbe a = 0.1952 pour le BM On remarque que la courbe est une droite de coefficient de corrélation égal à 0.995 et de pente 0.219 pour le RHB

II.2. Effet de la concentration

Tableau. II. 3: effet de la concentration en BM et RHB sur un biosorbant

RHB	C(mg/l)	5	10	15	20
	Qm	1,08	2,11	3,17	4,22
BM	C(mg/L)	30	50	60	80
	Qm	7,1	12,14	13,18	19,9

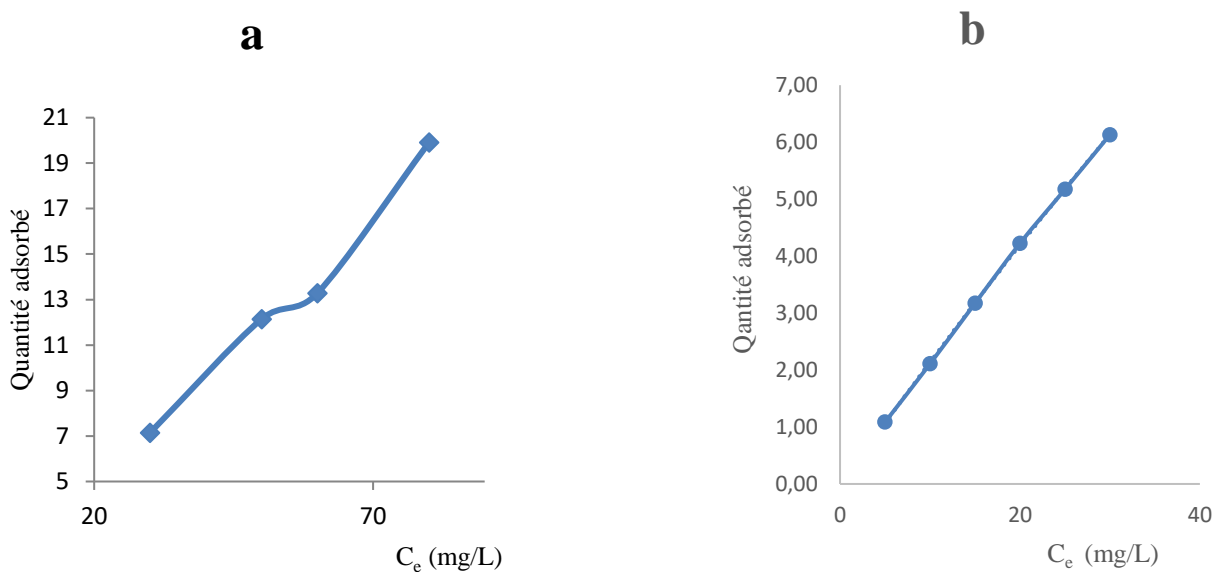


Figure. II 4: Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption (a) BM et (b) pour RHB

On remarque que la quantité adsorbée augmente avec la concentration de BM et de RHB dans les deux solutions. On constate à partir de l'absence du palier que le taux de saturation n'est pas encore atteint et le biosorbant pourrait adsorber des grandes concentrations des deux colorants.

II.3. Effet de temps

Tableau. II. 4: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de BM et RHB par un biosorbant

	C ₀ (mg/l)	Temps(min)	10	30	60	120	180
BM	30	Taux (%)	93,42	95,21	95,23	94,67	93,90
	50	Taux (%)	95,75	96,47	96,53	97,12	96,64
	60	Taux (%)	85,04	88,12	88,55	87,86	88,03
	80	Taux (%)	99,29	99,31	99,48	99,49	99,54
RHB	5	Taux (%)	56,16	74,06	75,70	75,98	77,62
	10	Taux (%)	70,27	71,32	73,28	76,25	77,71

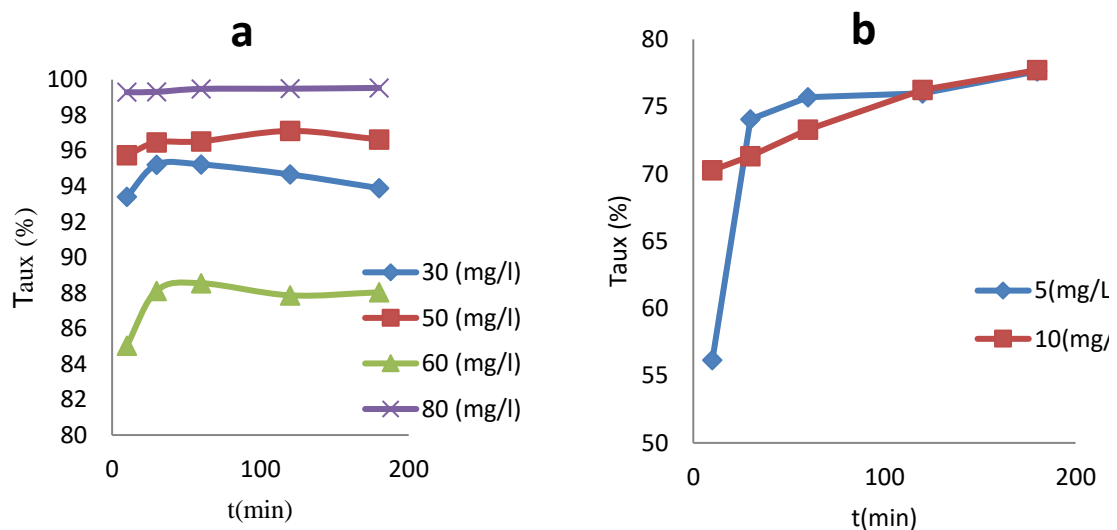


Figure. II. 5: Étude du temps d'équilibre de l'adsorption de (a) BM, (b) de RHB

On remarque que le taux d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre la saturation pour les deux colorants. Et on observe aussi une stabilité à partir de 60 minutes pour les concentrations, qui sont le temps d'équilibre de l'adsorption de BM. Pour éviter la désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contacte à 60 minutes pour d'autres expériences à matérialiser pour le BM. On observe aussi une stabilité des deux graphes à partir de 120 minutes, qui est le temps d'équilibre de l'adsorption de la RHB. A cet effet, la durée d'agitation sera 120 minutes pour d'autres expériences à réaliser.

II.4. Effet de la dose

Les résultats de l'étude de l'influence de la dose sur l'élimination de BM et de la RHB par les roseaux sont représentés dans le tableau II.5 et représenté graphiquement sur la figure II.6

Tableau. II. 5 : Etude de l'effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption de le BM et RHB

		La dose	2	4	8	12	16
BM	C₀ =30(mg/L)	Taux (%)	92,34	94,68	93,47	97,66	94,87
	50(mg/L)	Taux (%)	64,47	77,72	86,76	90,41	92,79
RHB	5 (mg/L)	Taux (%)	64,47	77,72	86,76	90,41	92,79
	10 (mg/L)	Taux (%)	60,00	75,62	84,29	89,04	89,27

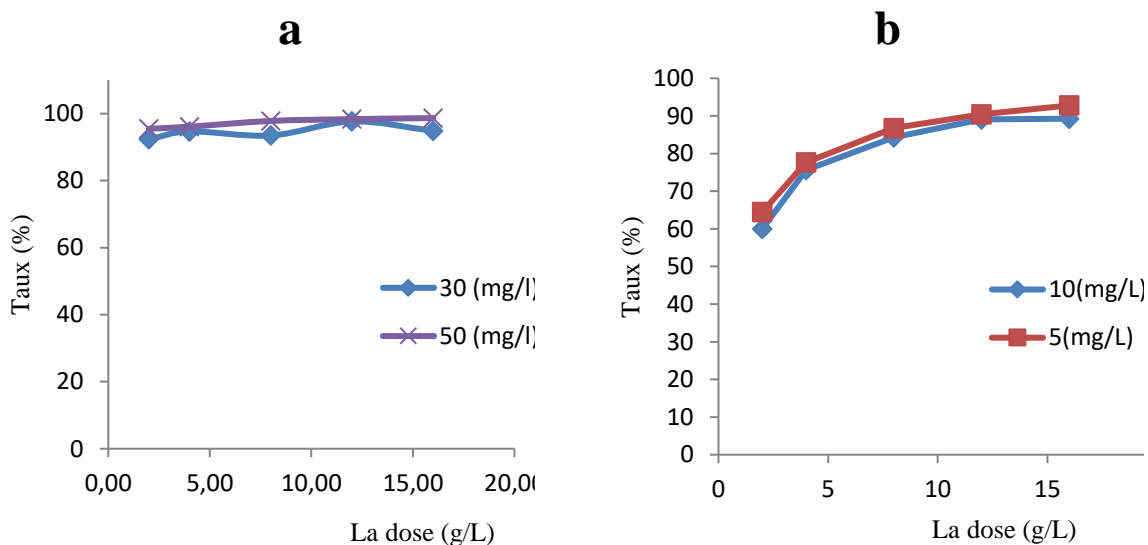


Figure. II. 3: Étude de l'effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption de (a) BM et (b) RHB

L'adsorption des deux colorants sur les roseaux avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 24 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions. La figures II.6 montrent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée.

La dose nécessaire pour l'adsorption de BM sur le biosorbant est de 12 g/L qui correspond à une masse de 0,3g de biosorbant, et la dose nécessaire pour l'adsorption de la RHB sur le biosorbant est de 8g/L qui correspond à une masse de 0,2g de biosorbant.

II.5. Effet de pH

La figure II.7 montre l'influence du pH sur l'adsorption du BM et le RHB par l'adsorbant étudié. Le pH de la solution n'a pas une grande influence sur le taux d'adsorption et le meilleur pourcentage d'élimination 99,86% est obtenu à la valeur du pH de 4 pour BM et une valeur de 87,71% pour RHB.

Tableau. II. 6 : Étude de l'effet de pH sur l'adsorption de BM et RHB par le biosorbant

		pH	4	5	6	8	10
BM	C ₀ =30(mg/L)	Taux (%)	99,86	/	99,57	99,69	99,62
	50(mg/L)	Taux (%)	99,47	/	98,63	98,95	98,94
RHB	5 (mg/L)	Taux (%)	86,666	86,757	87,214	87,488	86,484
	10(mg/L)	Taux (%)	86,712	89,315	85,753	86,484	85,434

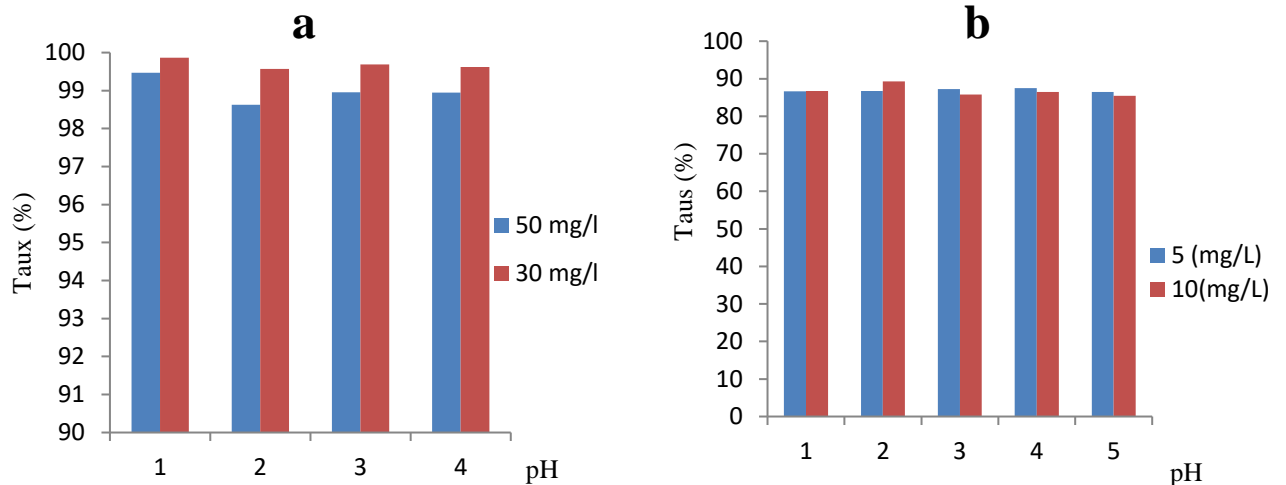


Figure. II. 4:Étude de l'effet de pH sur l'adsorption de (a) BM et (b) RHB

D'après les résultats qu'on a pris à partir de graphe qui correspondent au taux d'élimination en fonction de pH de solution, on en déduit que le pH n'influe pas beaucoup sur l'adsorption de BM et de RHB par le biosorbant. Comme les valeurs faibles sont proches du

pH des deux solutions, il est préférable de garder le pH des solutions car l'ajustement du pH n'est pas assez précis.

II.6. Effet de la température

L'adsorption d'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [31] Le tableau II.7 regroupe les résultats de l'effet de la température sur les quantités adsorbées du BM et de la RHB.

Tableau. II. 7: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de BM et RHB

Colorant		BM			RHB		
Température (°K)		298	303	313	298	303	313
T ⁻¹ (K ⁻¹)		0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
30 mg/L	Ce (mg/L)	1,117	0,712	0,512	0,84	0,74	0,58
	Taux (%)	25,83	41,09	57,50	4,95	5,72	7,55
	LnK _d	0,767	1,231	1,567	-0,479	-0,336	-0,057
50 mg/L	Ce (mg/L)	1,179	0,969	0,830	1,474	1,401	1,333
	Taux (%)	41,39	50,59	59,19	5,78	6,13	6,50
	LnK _d	1,238	1,439	1,596	-0,325	-0,266	-0,208

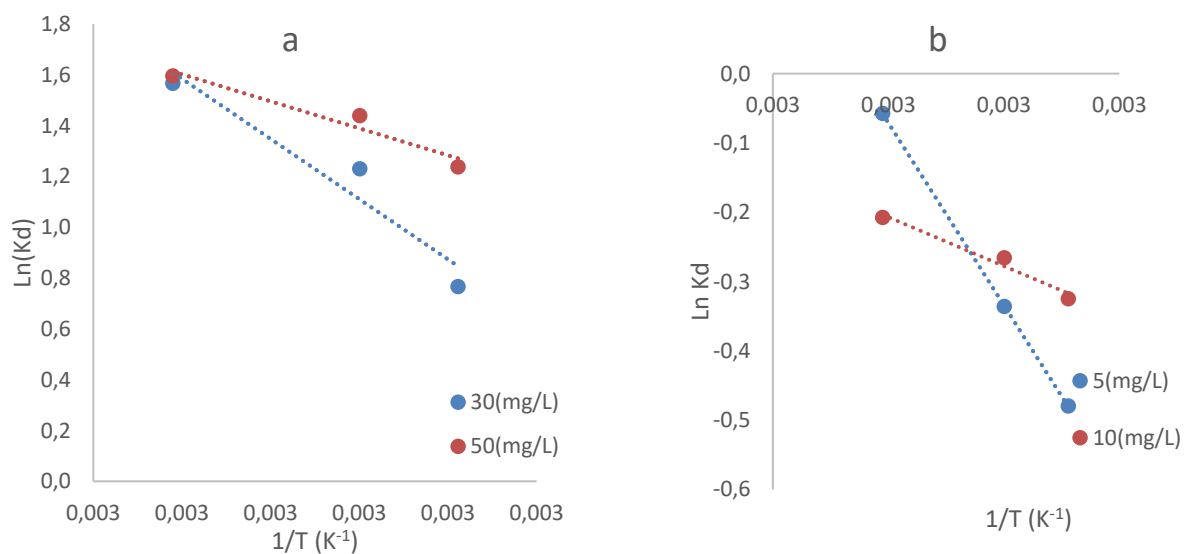


Figure II.8. Étude de l'effet de T sur l'adsorption de (a) BM et (b) RHB par le biosorbant

Les tracés du $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ présentés dans la figures II.8 donne des droites de pente $\Delta H/R$, et une ordonné à l'origine $\Delta S/R$. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau II.8

Tableau. II. 8: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié

Colorants	Ce(mg/L)	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (J/mol)	ΔS° (J /K $^\circ$ mol)
			298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
BM	30	$y = -4739,4x + 16,751$ $R^2 = 0,9289$	-18,99	-31,00	-40,77	3940,37	139,268
	50	$y = -2126,8x + 8,4078$ $R^2 = 0,9396$	-30,68	-36,25	-41,53	17682,22	69,902
RHB	5	$y = -2629,5x + 8,3434$ $R^2 = 1$	1,188	0,846	0,149	21861,66	69,367
	10	$y = -706,16x + 2,0527$ $R^2 = 0,9664$	0,805	0,669	0,540	5871,01	17,066

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs pour le BM indique la spontanéité du processus d'adsorption. Et elle est positive pour la RHB signifie que l'adsorption n'est pas spontanée. L'augmentation de l'adsorption des colorants avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique $\Delta H > 0$

En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (<40kJ/mol). Numériquement, il apparaît que l'adsorption des deux colorants est à la limite de nature physique ($\Delta H < 40$ kJ/mol).

Les valeurs de l'entropie obtenue est positive, indiquant une augmentation en raison de l'adsorption. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat avant que l'adsorption se produise, les ions des colorants près de la surface des adsorbants sont dans un état plus ordonné.

II.7. Isotherme de l'adsorption

Tableau. II.9: Etude de l'isotherme d'adsorption de BM par un biosorbant

C (mg/L)	20	30	100	120	150	160	170	200	220
Ce	0,39	0,70	2,39	2,78	3,92	4,62	4,54	7,79	12,46
x/m	1,63	2,44	8,13	9,77	12,17	12,95	13,79	16,02	17,29
Log (Ce)	- 0,40	-0,15	0,38	0,44	0,59	0,66	0,66	0,89	1,10
Log(x/m)	0,21	0,39	0,91	0,99	1,09	1,11	1,14	1,20	1,24
Ce/(x/m)	0,24	0,29	0,29	0,29	0,32	0,36	0,33	0,49	0,72

Tableau. II. 10: Etude de l'isotherme d'adsorption de RHB par un biosorbant

C(mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	45
Ce	0,662	1,571	2,320	3,105	4,320	5,479	10,776	12,329
x/m	0,542	1,054	1,585	2,112	2,585	3,065	3,028	4,084
Ce/(x/m)	1,221	1,491	1,463	1,470	1,671	1,788	3,559	3,019
Ln (Ce)	-0,41	0,452	0,841	1,133	1,463	1,701	2,377	2,512
Ln (x/m)	-0,61	0,052	0,461	0,748	0,950	1,120	1,108	1,407

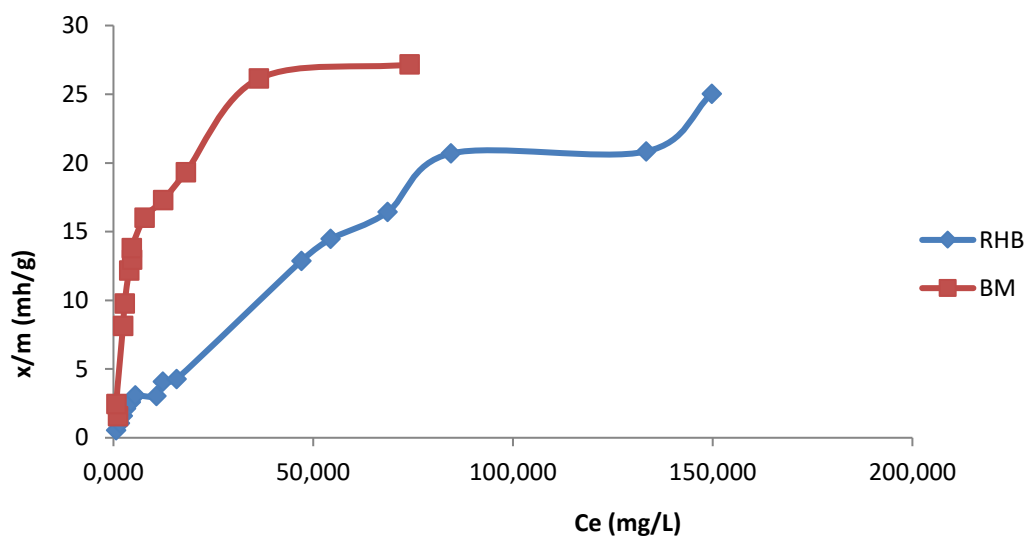


Figure. II.6 : Isotherme d'adsorption de BM et RHB

La courbe d'isotherme d'adsorption de BM et de RHB par le biosorbant. Montre une augmentation de la quantité des deux colorants adsorbés avec la concentration à l'équilibre. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle croît ensuite progressivement jusqu'à une valeur de $q_e = x/m = 25 \text{ mg/g}$ pour le BM et $q_e = 20 \text{ mg/g}$ pour le RHB où elle tend à se stabiliser.

La figure II.10 représente le modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM et de la RHB, on remarque que l'adsorption de BM suit parfaitement le modèle ce modèle avec un coefficient de corrélation de 0.996 et une capacité maximale d'adsorption de 29.23 (mg/g)

Pour la RHB la capacité maximale d'adsorption calculé à partir de ce modèle est de 30.03(mg/g) le modèle de Freundlich décrit bien l'adsorption RHB ($R^2= 0,99$) généralement ce type d'isotherme résulte de la prédominance des interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbant.

Le modèle de Temkin décrit bien l'adsorption des deux colorants par l'adsorbant étudié($R^2=0,98$)

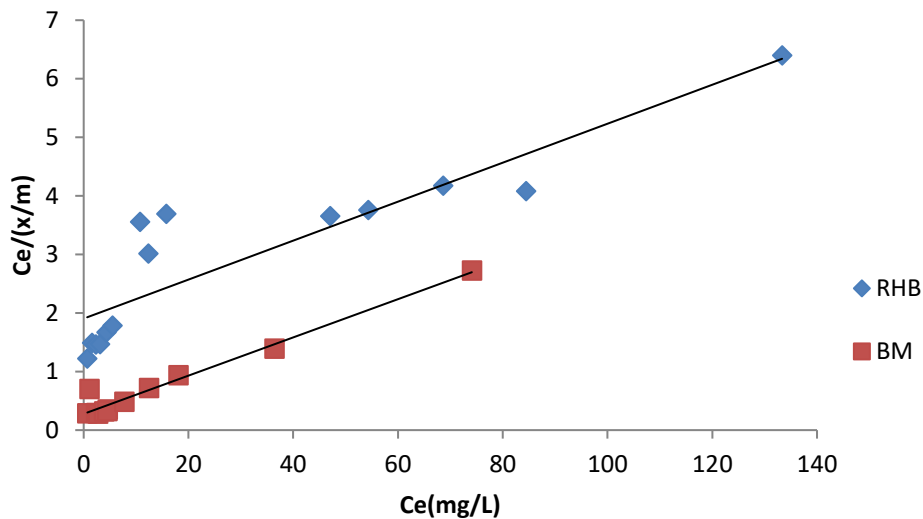


Figure. II.7: Isotherme d'adsorption de BM et RHB selon le modèle de Langmuir

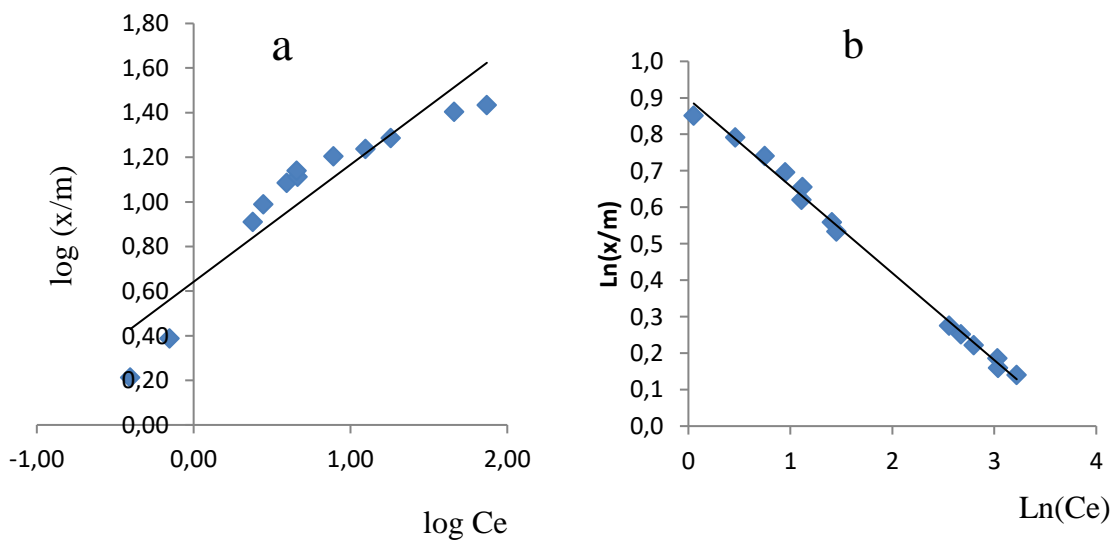


Figure. II.8 : Isotherme d'adsorption de (a) BM et (b) RHB selon le modèle de Freundlich

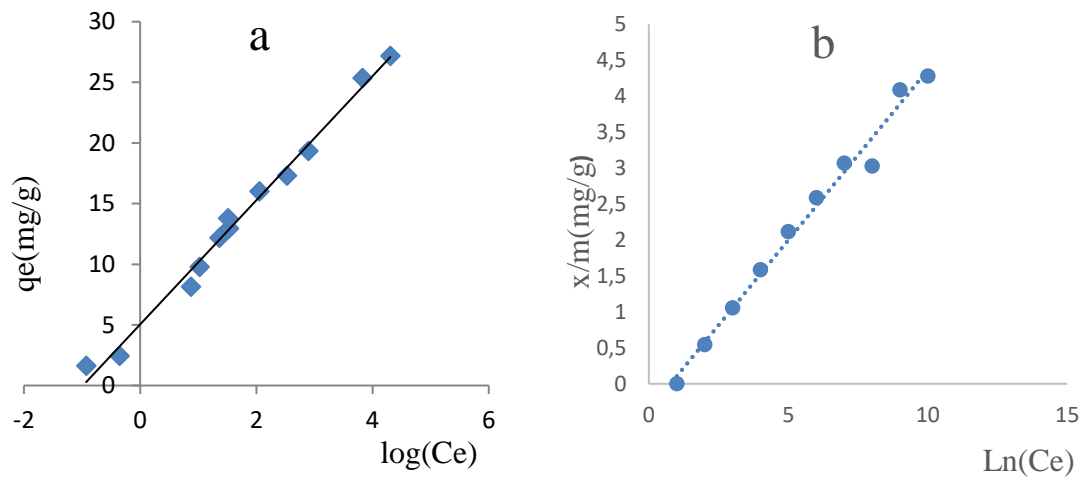


Figure. II.9: Isotherme d'adsorption de(a) BM et (b) RHB selon le modèle de Temkin

Tableau. II. 11: Valeurs du facteur de séparation

BM	C₀(mg/L)	20	30	100	120	150	160	170	200	220	250	350
	R_L	0,25	0,18	0,06	0,05	0,04	0,04	0,037	0,032	0,029	0,025	0,018
RHB	C₀(mg/L)	5	10	15	20	25	30	35	45	50	150	170
	R_L	0,92	0,85	0,79	0,74	0,70	0,66	0,62	0,56	0,53	0,28	0,25

Tableau. II.12 : Valeurs des paramètres pour chaque modèle

Modèle	Paramètre	BM	RHB
Langmuir	Q_m (mg/g)	29,23	30,03
	K_l	0,15	0,0175
	Equation	$y = 0,0342x + 0,2267$	$y = 0,0333x + 1,9052$
	R^2	0,996	0,805
Freundlich	K_f	4,38	0,8044
	n	1,904	1,4393
	$1/n$	0,525	0,694
	Equation	$y = 0,525x + 0,6418$	$y = 0,6948x - 0,2177$
	R^2	0,866	0,982
Temkin	A	2,674	0,4585
	B	5,1193	0,473
	Equation	$y = 5,1193x + 5,0362$	$y = 0,473x - 0,3688$
	R^2	0,989	0,987

L'adsorption de BM par le biosorbant suit parfaitement le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation 0,996. Le modèle de Freundlich est le mieux adapté pour l'adsorption de RHB avec un coefficient de corrélation 0,982.

Les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption des colorants par l'adsorbant est favorable.

II.8. Etude cinétique

Trois modèles de la cinétique ont été appliqués pour l'adsorption du BM et de la RHB, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux II.13, II.14 et représentés graphiquement sur les figures II.13, II.14, II.15.

Les paramètres cinétiques calculés à partir des équations de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre et de la diffusion intra particulaire obtenus pour les colorants sont présentés dans le tableau II.16.

Tableau. II. 13: Etude cinétique de l'adsorption de BM sur un biosorbant pour $C_0=30$ et 50 mg/L

	Temps(min)	5	10	15	20	30	45
Ce	30 (mg/L)	0,94	0,76	0,65	0,48	0,30	0,19
	50 (mg/L)	2,17	1,93	1,61	1,51	1,35	1,22
Qt	30 (mg/L)	2,42	2,44	2,45	2,46	2,48	2,48
	50 (mg/L)	3,99	4,01	4,03	4,04	4,05	4,07
t/Qt	30 (mg/L)	2,064	4,104	6,133	8,129	12,120	18,114
	50 (mg/L)	1,254	2,496	3,719	4,949	7,399	11,069
Qe-Qt	30 (mg/L)	0,07	0,05	0,04	0,03	0,01	0,01
	50 (mg/L)	0,084	0,064	0,037	0,029	0,015	0,004
log(Qe-Qt)	30 (mg/L)	-1,166	-1,270	-1,353	-1,526	-1,830	-2,235
	50 (mg/L)	-0,812	-0,872	-0,968	-1,002	-1,066	-1,127

Tableau. II.14: Etude cinétique de l'adsorption de RHB sur un biosorbant pour $C_0=5$ et 10 mg/L

	Temps(min)	5	10	30	45
Ce	5 (mg/L)	1,22	0,83	0,69	0,72
	10 (mg/L)	2,14	2,38	1,78	1,49
Qt	5 (mg/L)	0,47	0,52	0,54	0,53
	10 (mg/L)	0,98	0,95	1,03	1,06
t/Qt	5 (mg/L)	10,59	19,19	55,74	84,14
	10 (mg/L)	5,087	10,497	19,467	42,319
Qe-Qt	5 (mg/L)	0,068	0,019	0,002	0,005
	10 (mg/L)	0,097	0,127	0,053	0,017
log(Qe-Qt)	5 (mg/L)	-1,168	-1,724	-2,755	-2,285
	10 (mg/L)	-1,013	-0,895	-1,279	-1,779

II.8.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t . Nos résultats sont représentés sur les figures suivantes :

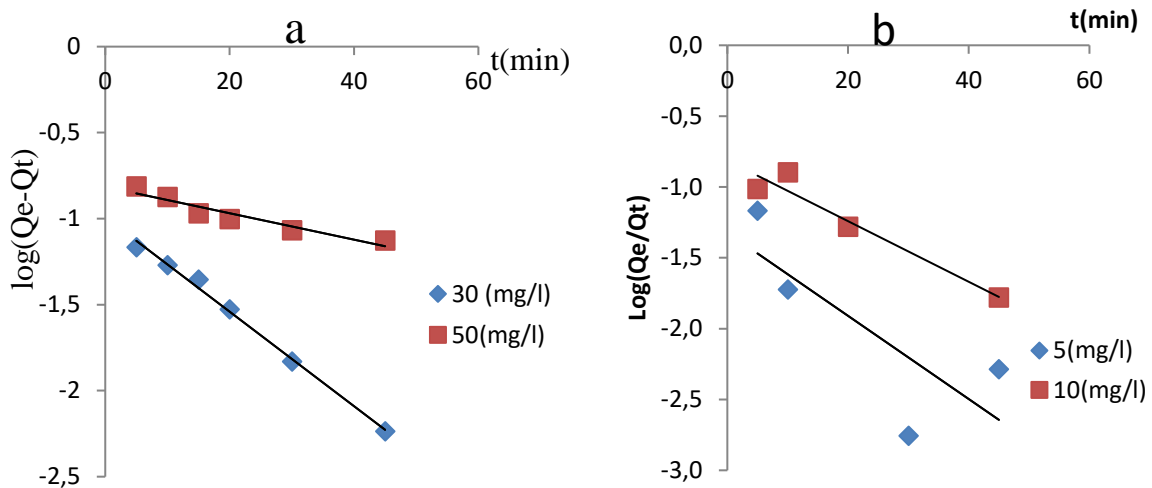


Figure. II .10: Représentation graphique du modèle de 1er ordre pour (a) BM et (b) RHB

II.8.2. Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de t/Q_t en fonction du temps t . L'ensemble des courbes obtenues sont des droites :

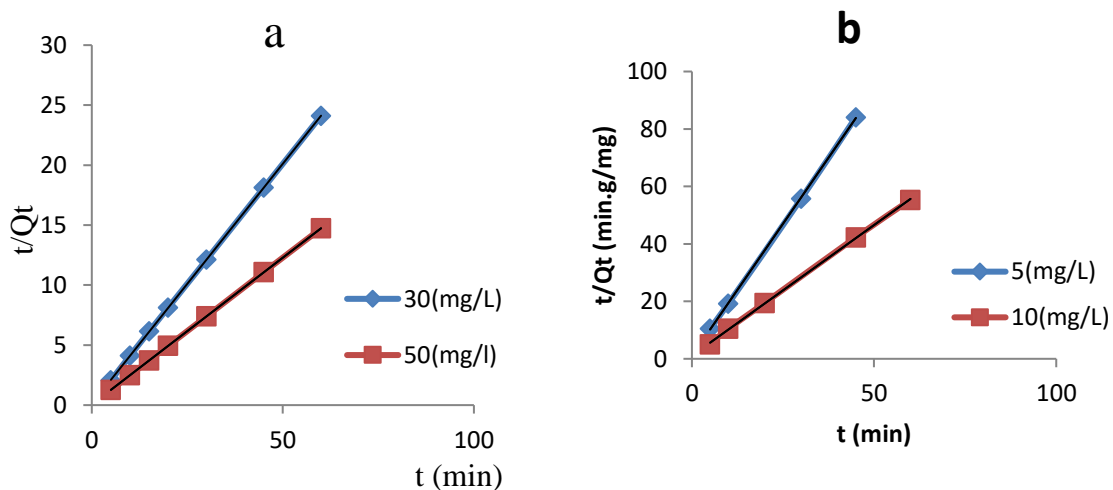


Figure. II .11: Représentation graphique du modèle de 2nd ordre pour (a) BM et (b) RHB

II.8.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire

L'étude a porté sur la variation de Q_t en fonction du temps ($t^{1/2}$). Nos résultats sont représentés sur les figures suivantes :

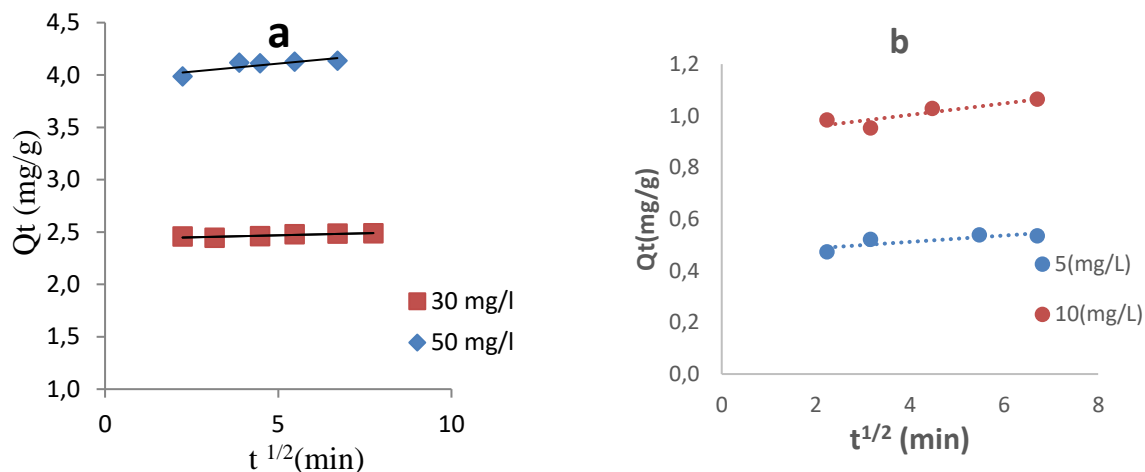


Figure.II .12: Modèle de diffusion intraparticule pour (a) BM et (b) RHB

Tableau. II. 15 : Résultats de la cinétique d’adsorption

Colorants	BM		RHB	
Co (mg/L)	30	50	5	10
Pseudo-1 ^{ère} ordre				
Q _e (exp) (mg/g)	2,49	4,07	0,54	1,06
Q _e (calc) (mg/g)	0,101	0,153	0,048	0,154
k ₁ (×10 ² min ⁻¹)	-0,027	-0,007	0,029	0,021
R ²	0,902	0,855	0,623	0,941
Pseudo-2 ^{ème} ordre				
Q _e (calc) (mg/g)	2,5	4,17	0,543	1,099
k ₂ (g/mg min)	0,14	1,44	3,339	0,776
R ²	1	1	0,999	0,999
Intraparticule diffusion				
k _i (mg/g min ^{1/2})	0,007	0,030	0,012	0,022
C (mg/g)	2,430	3,955	0,463	0,915
R ²	0,842	0,706	0,780	0,684

Trois modèles de la cinétique ont été appliqués pour l'adsorption du BM et de RHB, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre, le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les paramètres cinétiques calculés à partir des équations de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre, de diffusion intraparticule obtenus pour le biosorbant sont présentés dans le tableau II.15.

L'ajustement linéaire de $\log(Q_e - Q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de $Q_{e_{cal}}$ et $Q_{e_{exp}}$. Par contre le tracé de t/Q en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2=1$ pour le BM et $R^2=0.999$ pour la RHB, les valeurs de q_e selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique de biosorbant pour tous les systèmes étudiés. Par conséquent, on peut conclure que l'adsorption des deux colorants par l'adsorbant est régie par une cinétique du pseudo-deuxième ordre. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant.

L'application de l'équation de diffusion intraparticule aux données expérimentales en traçant Q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de chaque colorant par l'adsorbant étudié. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_i et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C donne une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

D'après les résultats montrés dans le tableau II.15 la valeur de K_i augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. On remarque aussi que la valeur de C augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier l'efficacité d'un biosorbant (roseaux sauvages) dans le processus d'adsorption des deux colorants basiques (BM, RHB).

L'étude des effets (temps de contact, concentration, dose, pH, température, étude cinétique, isotherme d'adsorption) qui ont influencé sur l'adsorption a montré que :

- le temps d'équilibre d'adsorption est atteint pendant 60 min pour le BM et 120 min pour la RHB
- la quantité adsorbée augmente avec la concentration de BM et de RHB dans la solution.
- 12g/L et 8 g/l de l'adsorbant soit une masse de 0.3g et de 0.2 g est nécessaire pour éliminer les concentrations faibles du BM et RHB respectivement.
- par contre l'étude de pH n'a pas eu un effet considérable sur l'élimination des deux colorants
- l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de BM et de RHB, est endothermique, de type physique et le processus n'est pas spontané.
- l'étude cinétique a montré que l'adsorption suit le pseudo deuxième ordre pour les deux colorants avec les coefficients de corrélation égaux à 1 ; 0.99 et des constantes de 0.14 ; 0.85 (BM, RHB respectivement)
- Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués avec des coefficients de corrélation de 0.996 ; 0.866 ; 0.989 et des constantes de $K_1=0.15$ et $q_m= 29.23$ mg/g ; $K_f=4.38$ et $n=1.904$; $B=5.119$ et $A=2.674$ respectivement pour le BM et des coefficients de corrélation de 0.804 ; 0.982 ; 0.986 et des constantes de $K_1=0.0175$ et $q_m= 30.03$ mg/g ; $K_f=0.804$ et $n=1.439$; $B=0.473$ et $A=0.458$ respectivement pour la RHB.

L'isotherme d'adsorption du BM sur le biosorbant est de type (L) selon la classification de l'isotherme d'adsorption de la RHB. Gill ; les molécules du BM s'adsorbent en couche mono-moléculaire, ce qui est en corrélation avec le modèle de Langmuir. Et le modèle de Temkin est le mieux adapté pour

D'une façon globale, l'utilisation des roseaux sauvages comme adsorbant du BM et RHB, a donné des résultats satisfaisants. C'est donc un adsorbant prometteur pour la dépollution des eaux chargées en colorants cationiques.

Références bibliographiques

- [1]. AL RAJAB Abdul jabbar ; impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate approche modélisation en condition contrôlées et naturelles; thèse doctorat d'université NANCY; 29 /06/2007
- [2] R.M Christie, << Colour Chemistry >>. The Royal Society of Chemistry 2001
- [3] F. Benamraoui. « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.» (2009).
- [4.6] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Journal of Water Science 24,209-238. (2011)
- [5] N. Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organique «Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque» en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [7] P. Velmurugan, V. Rathina kumar, G. Dhinakaran, Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent, Int. J.Environ.Sci.1 (2011) 1492- 1503. 134
- [8] F.Yuzhu, T. Viraraghavan, Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. Bioresour. Technol.79 (2001) 251-262.
- [9]. Gherardi B., Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [10]. Ildephonse nduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Université Du Québec À Montréal, 2010.
- [11]. BOUGDAH NABIL, étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentonite, Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [12]. Mlle BOUAZZA Fayza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. , Université Bou Bekr Belkaid – Tlemcen; 2012.

Références bibliographiques

- [13]. Harrat Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007.
- [14]. BATOUCHE Khaled, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Cotentine; 2010.
- [15]. Meryem IBN GHAZALA, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourds, THÈSE DE DOCTORAT, Université Mohammed V – Agdal Faculté des Sciences Rabat ,11/07/2009.
- [16]. Christophe vaysse, caractérisation structurale d'hydroxydes double lamellaire contenant des anions oximitallates (Mo, W)ou acrylate intercalés, thèse doctorat; université bordeaux1, 14/12/2001.
- [17]. Ildephonse nduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Université Du Québec À Montréal, 2010.
- [18]. Noureddine BARKA., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, université Ibn ZohrAadir, 07-2008.
- [19]. Karine FLOGEAC, étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [20]. Le traitement des eaux « Raymond Desjardins ».
- [21]. Traitement et épuration des eaux industriel polluées _ procédés membranaires biodsorption et oxydation chimique "grégorio crini et pierre- marie badot".
- [22]. Bleu de méthylène application thérapeutique et cliniques "caroline petit" .
- [23]. LUO Y., W. GUO, H.H. NGO, L.D. NGHIEM, F.I. HAI, J. ZHANG, S. LIANG et X.C. WANG (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ., 473–474, 619–641.

Références bibliographiques

[24]. JANKOWSKA H., SWIATKOWSKI A., CHOMA J. Active Carbon. Ellis Horwood series in physical chemistry, Editions KEMP TJ.,p. 121, 1991.

[25]. Morvan Clotaire NKO'O ABUIBOTO1*, Jérôme AVOM1, Richard MPON1. Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de moabi (baillonella toxisperma pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, B.P. 812 Yaoundé, Cameroun.

[26]. RICHARD Y., FIESSINGER F., 1970s. chapter 1 " le choix du charbon " ; chapter 3 "la régénération du charbon". In : la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. Techniques et sciences municipales, N°7,8,9 et 10.

[27].shi, j. and l. chen, Determination of rhodamine b in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. Analytical Methods, 2014. 6: p. 8627.

[28] Helttunen, K., et al., Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B. New Journal of Chemistry, 2009. 33(5): p. 1148

Résumé

Les colorants présents dans les rejets de l'industrie textile représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité. Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène et du Rhodamine B sur les roseaux sauvages qui sont un adsorbant naturel et disponible.

Les essais d'adsorption ont montré une élimination est remarquable. L'influence de différents paramètres expérimentaux ont été analysée : temps d'équilibre, pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant et température. L'étude de l'isotherme montre que le model de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur notre adsorbant et le model de Temkin est le mieux adapté pour l'isotherme d'adsorption de la RHB. L'étude cinétique a montré que l'adsorption suit le pseudo de deuxième ordre pour les deux colorants

Mots-clés : Adsorption, roseaux sauvages, colorant

Abstract

The dyes present in the rejects of the textile industry represent a real danger for man and his environment, because of their low biodegradability and toxicity. This work concerns the study of the adsorption of the methylene blue dye and Rhodamine B on wild reeds ,which are a natural and available adsorbent.

The adsorption tests showed remarkable elimination. The influence of different experimental parameters was analyzed: equilibrium time, pH, adsorbent mass, initial dye concentration and temperature. The study of isotherm shows that Langmuir's model describes well the process of BMadsorption on our adsorbent well and Temkin's model is the most suited for the isotherm of RHB adsorption. The kinetic study showed that the adsorption follows the pseudo second order for both dyes

Keywords : Adsorption, wild reeds, dye.