



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**

**Département de Chimie**

**Filière : Chimie appliquée**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

**Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie appliquée**

**Option : Chimie appliquée**

**Présentée par :**

**M<sup>me</sup> SEBAHI Wissem**

**Mlle TALHAOUI HANIYA**

**THÈME :**

**Evaluation de la performance des procédés d'adsorption pour la  
rétention maximale d'un polluant**

**Soutenu le 23 /06/2022 devant la Commission d'Examen:**

<b>Président : Mr HARRATS Charef</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Mostaganem</b>
<b>Examinatrice: M<sup>me</sup> BELAYACHI Amel</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Mostaganem</b>
<b>Encadrant: Mr BOURAADA Mohamed</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Mostaganem</b>
<b>Co-encadrante: M<sup>me</sup> EL AKEB Kheira</b>	<b>Doctorante</b>	<b>Université de Mostaganem</b>

**Année Universitaire 2021-2022**

## *Remerciements*



- ❖ En préambule à ce mémoire nous remercions Dieu qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'études.
- ❖ Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein du laboratoire de l'université Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem (FSEI).

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem, sous la direction du Professeur Monsieur **BOURAADA Mohamed**. Qu'il trouve ici le témoignage de notre profonde gratitude pour l'intérêt, qu'il a apporté à nos recherches, pour sa bienveillante attitude à notre égard, nous faisant profiter de ses connaissances théoriques et pratiques, et pour tous les conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer et de son soutien scientifique et moral tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions très sincèrement Monsieur **HARRATS Charef** professeur au département de chimie de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nos plus vifs remerciements vont également à Madame **BELAYACHI Amel** Maître de conférences A au département de chimie de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Nous remercions également Madame **EL AKEB Kheira** doctorante de l'Université de Mostaganem pour sa précieuse aide dans la réalisation et pour son intérêt à l'égard de ce travail.

Nos sincères remerciements et gratitude à tous les enseignants de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'université de Mostaganem Qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin nous remercions tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

**Merci à tous**

# Sommaire

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

## Chapitre I : La pollution des eaux

I. La pollution des eaux .....	3
I.1. Introduction .....	3
I.2. La pollution de l'eau .....	3
I.2.1. Les sources de la pollution .....	3
I.2.1.1. Source urbaine .....	3
I.2.1.2. Source industrielle .....	4
I.2.1.3. Source agricole .....	4
I.2.1.4. Source naturelle .....	4
I.2.1.5. Source microbiologique .....	4
I.2.2. Les types de polluants .....	5
I.2.2.1. Polluants organiques .....	5
I.2.2.2. Polluants inorganiques .....	5

## Chapitre II : Les colorants

II.1. Introduction .....	6
II.2. Historique des colorants .....	6
II.3. Généralités sur les colorants .....	6
II.4. Définition, structure des colorants .....	7
II.5. Nomenclature et classification des colorants.....	8
II.6. Classification chimique .....	8
II.7. Classification selon le domaine d'application .....	10
II.7.1. Colorants à mordant .....	10
II.7.2. Colorants acides ou anioniques .....	11
II.7.3. Colorants basiques ou cationiques .....	11
II.7.4. Colorants directs .....	12
II.7.5. Les colorants de cuve .....	12
II.7.6. Colorants réactifs .....	12
II.7.7. Colorants dispersés .....	12
II.8. Impact des colorants sur l'environnement et la santé .....	13
II.8.1. Sur l'environnement .....	13
II.8.2. Les impacts dangereux sur la santé .....	13
II.9. Toxicité des colorants .....	13
II.10. Les principaux risques chimiques des colorants .....	14

### **Chapitre III : Généralités sur le phénomène d'adsorption**

III.1. Introduction .....	15
III.2. L'adsorption .....	15
III.3. Types d'adsorptions .....	16
III.3.1. L'adsorption chimique (chimisorption) .....	16
III.3.2. L'adsorption physique (physisorption) .....	16
III.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption .....	16
III.4.1. Modèle de Langmuir .....	17
III.4.2. Modèle de Freundlich .....	18
III.4.3. Modèle de l'isotherme de Redlich-Peterson .....	19
III.5. Etude des paramètres thermodynamiques .....	20
III.5.1. Coefficient de distribution .....	20

### **Chapitre IV : Application à l'élimination d'un colorant safranine par CAB150, CAB200 et CAB315**

IV.1. Introduction .....	21
IV.2. Elimination de la safranine .....	21
IV.2.1. Matériaux et méthodes .....	21
IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	22
IV.3.1. Influence du pH sur la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ de la safranine .....	22
IV.3.2. Préparation de la solution mère .....	23
IV.3.3. Préparation des solutions filles .....	23
IV.4. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant safranine .....	25
IV.5. Isothermes d'adsorption .....	26
IV.5.1. Modèle de Freundlich .....	26
IV.5.2. Modèle de Langmuir .....	27
IV.6. Effet de la température sur la sorption de la safranine par CAB .....	29
<b>Conclusion</b> .....	<b>31</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>32</b>



## ***Dédicace***

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect et la reconnaissance aussi, c'est tout simplement que je dédie ce mémoire à...*

### ***Mes parents***

***Abdelhamid et Aicha*** pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre

Bénédictio n m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

***Mon très cher papa*** qui m'a encouragé, ma source de force pour tenir jusqu'au bout, l'homme qui m'a toujours

Soutenu et cru en moi. Sa chaleur paternelle, m'a souvent été d'un grand réconfort. Je ne saurais le remercier assez pour tout ce qu'il a fait pour moi.

***Ma maman*** la personne qui m'importe le plus dans ce monde. Elle a toujours été mon modèle et ma source d'inspiration. Ces conseils, sa présence et sa tendresse m'ont été et me seront toujours indispensables. Je lui suis donc éternellement reconnaissante.

Mon mari .....***Moussa***

Mon conseiller, qui m'a assisté dans les moments difficiles et m'a pris doucement par la main pour

Traverser ensemble des épreuves pénibles. Je te suis très reconnaissante, et je ne te remercierai jamais assez

Pour ton amabilité, ta générosité, ton aide précieuse.

### ***Mes très chères sœurs***

*Imene ; Asma et Chaima* qui ont toujours été à mes côtés pour me soutenir.

***A mon fils .....Rayane***

***Wissemsehahi***



# Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect et la reconnaissance aussi, c'est tout simplement que je dédie ce mémoire à...*

## **Mes parents**

**Hadj etBarda** pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre

*Bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

**Mon très cher papa** qui m'a encouragé, ma source de force pour tenir jusqu'au bout, l'homme qui m'a toujours

*Soutenu et cru en moi. Sa chaleur paternelle, m'a souvent été d'un grand réconfort. Je souhaitais que tu sois à mes côtés le jour de ma joie et tu voir ce que vous avez accompli avec tes efforts .que Dieu ait pitié de toi, personne la plus chère de ma vie et te faire parmi les gens du paradis.*

**Ma maman** la personne qui m'importe le plus dans ce monde. Elle a toujours été mon modèle et ma source d'inspiration. Ces conseils, sa présence et sa tendresse m'ont été et me seront toujours indispensables. Je lui suis donc éternellement reconnaissante, que Dieu vous protège, la personne la plus douce el la plus précieuse de ma vie.

*Mon mari .....Abd el fetah*

*Mon conseiller, qui m'a assisté dans les moments difficiles et m'a pris doucement par la main pour*

*Traverser ensemble des épreuves pénibles. Je te suis très reconnaissante, et je ne te remercierai jamais assez*

*Pour ton amabilité, ta générosité, ton aide précieuse.*

*Mes très chers frères et sœurs*

*Fatima et Zina et khayra et Abir et Mohammed elaminetaibReda et Abdelhak qui ont toujours été à mes côtés pour me soutenir et n'oubliez pas le petit bourgeon Ishac*

**Talhaouihaniya**



## Liste des tableaux :

Les Tableaux	Titre du Tableau	Pages
<b>Tableau II.1</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	8
<b>Tableau II.2</b>	Les classifications chimiques des colorants	8
<b>Tableau IV. 1</b>	Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant safranine	23
<b>Tableau IV 4</b>	Effet du pH sur l'élimination de la safranine par CAB (150µm)	25
<b>Tableau IV 5</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant safranine par CAB (150 µm, 200 µm, 315 µm) selon les modèles de Freundlich et Langmuir	28
<b>Tableau IV.6</b>	Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de la safranine par CAB	30

## Liste des figures :

Les Figures	Titre de la Figure	Pages
<b>Figure II.1</b>	Colorant azoïque	11
<b>Figure II. 2</b>	Colorant Rouge Congo	11
<b>Figure II. 3</b>	Colorant bleu de Capri	11
<b>Figure II. 4</b>	Structure de l'Indigo	12
<b>Figure II. 5</b>	Structure de 1-amino, 2-hydroxy anthraquinone	12
<b>Figure IV. 1</b>	Structure chimique de la safranine.	22
<b>Figure IV. 2</b>	Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption.	23
<b>Figure IV .3-a</b> <b>Figure IV.3-b</b>	Courbe d'étalonnage du colorant safranine, $(ABS) = f(C)$ Courbe d'étalonnage du colorant safranine	24
<b>Figure IV .4</b>	Effet du pH sur l'élimination de la safranine par la CAB (150µm)	25
<b>Figure IV. 5</b>	Isotherme d'adsorption de la safranine sur les matériaux CBA à différente taille de diamètre.	26
<b>Figure IV.6</b>	Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination du colorant par CAB (150µm ,200µm ,315µm)	27
<b>Figure IV. 7</b>	Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination du colorant par CAB (150 µm ,200 µm ,315 µm).	28
<b>Figure IV.8</b>	Effet de la température sur l'élimination de la safranine par CAB	30

# **Introduction générale**

# Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants. C'est un élément indispensable à toute forme de vie. Elle est sollicitée pour des usages domestiques, agricoles et industriels.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement. Des investissements dans tous les domaines ont été utilisés pour l'élimination de la pollution et conserver plus ou moins un environnement sain pour l'être humain.

La qualité de l'eau est liée à la présence dans les effluents de substances organiques souvent toxiques. Les colorants sont utilisés dans l'impression, la teinture textile, le papier, le cuir, le bois et les matières plastiques. Ils servent aussi à préparer des peintures, ainsi que des vernis.

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Dans certaines régions du pays et à cause de la sécheresse, les agriculteurs continuent à irriguer leurs terres avec les eaux de rejet qui se trouvent fortement concentrées et peuvent ainsi arriver, par le biais de la chaîne alimentaire, jusqu'à l'homme.

Les rejets des effluents colorés présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans le monde. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. De nombreux laboratoires de différents horizons s'intéressent à la recherche de nouveaux adsorbants solides comme argiles anioniques, cationiques, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon Actif...) peuvent être utilisés dans des procédés de la dépollution des eaux.

La présente étude consiste à préparer un adsorbant naturel biodégradable issu d'un déchet agroalimentaire noté CAB afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des polluants organiques rejetés dans l'industrie textile.

Les essais ont été réalisés sur la safranine qui est un colorant cationique. L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la taille des particules, le pH de la solution, la concentration initiale de la safranine, la température et les isothermes d'adsorption afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption de cette espèce cationique sur ce matériau.

Nous avons, en premier lieu (Chapitre I) présenté une revue bibliographique sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui sur la pollution des eaux.

Le deuxième chapitre (Chapitre II) offre un aperçu bibliographique sur les colorants.

Le troisième chapitre (Chapitre III) traite des généralités sur le phénomène d'adsorption et les modèles d'isothermes d'adsorption.

Le quatrième chapitre (Chapitre IV) de ce travail est consacré à l'application d'un matériau CAB à l'élimination d'un colorant basique " safranine " de l'industrie textile en solution aqueuse. Les paramètres influant sur l'élimination ont été étudiés dans le but d'utiliser ce matériau comme adsorbant dans le traitement des eaux polluées, ainsi que l'interprétation des différents résultats et discussions.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de nos résultats.

# **Chapitre I**

## **La pollution des eaux**

### **I. La pollution des eaux**

#### **I.1. Introduction**

Les termes 'pollution' et 'contamination' sont utilisés alternativement d'une manière abusive où, peut-être la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion, où le terme « contamination » doit qualifier un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site, engendrant une élévation de leur teneur initiale, sans indication sur leurs conséquences sur le comportement des organismes vivants présents sur ou à proximité du site [1].

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux.

#### **I.2. La pollution de l'eau**

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie. Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibrée, il faut que la qualité de l'eau soit bonne. Dans le cas contraire lorsque les qualités de l'eau sont dégradés et l'écosystème aquatique perturbé, on parle de la pollution de l'eau.

##### **I.2.1. Les sources de la pollution**

L'eau dans la nature et a fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 États: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux.

###### **I.2.1.1. Source urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où la population génère les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [2].

### **I.2.1.2. Source industrielle**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels, Cette eau contient essentiellement des produits toxiques tels les solvants, les métaux lourds, les micropolluants organiques et les hydrocarbures, Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...).

La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les Eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l. Comme par exemple: la Précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc... [3].

### **I.2.1.3. Source agricole**

C'est une source de pollution des eaux car l'utilisation excessive des engrais et des pesticides finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses, Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique [4].

### **I.2.1.4. Source naturelle**

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On comprend ainsi qu'une concentration de  $\text{CO}_2$ , Collectées avec

Les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration sont souvent drainées directement dans les milieux aquatiques entraînant aussi une pollution intense de ce dernier, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [4].

### **I.2.1.5. Source microbiologique**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques ; Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise

désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [5].

### **I.2.2. Les types de polluants**

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [6].

#### **I.2.2.1. Polluants organiques**

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels [6].

#### **I.2.2.2. Polluants inorganiques**

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement[7].

# **Chapitre II**

## **Les colorants**

### II.1. Introduction

L'industrie des colorants synthétiques constitue aujourd'hui un domaine important de la chimie.

Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires ou pharmaceutiques. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateur), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptique, anti malarique).

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile et ce, pour la teinture des fibres. La teinture est effectuée dans des bassins bien contrôlés en présence d'eau. Les teintures permettent de donner à une fibre, à un fil, ou à une étoffe une teinte uniforme autre que sa couleur naturelle.

### II.2. Historique des colorants

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire. Ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite). Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. L'importance des colorants naturels au niveau économique a aujourd'hui beaucoup diminuée. On ne les utilise plus, dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux et sont remplacés dans ces domaines par les colorants synthétiques.

### II.3. Généralités sur les colorants

En effet, ils permettent de produire en plus grande quantité avec des coûts très inférieurs aux colorants naturels. De plus, ils permettent de mettre en avant de nouvelles inventions et couleurs qui sont inventées dans ce même courant de révolution industrielle, comme le fluo, au XIX<sup>ème</sup> siècle. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) [8]. La production mondiale des colorants est

estimée à plus de 800 000 tonnes par an et les Colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60 -70 %. [9].

L'arrivée des colorants synthétiques a un effet décisif sur les activités de teinture domestique, artisanale et manufacturière. Ils sont commercialisés sous différentes formes solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau. Les colorants textiles constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement[10] :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuire (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peinture, matériaux de construction, céramique, ... ;
- Dans l'imprimerie ;
- Dans l'industrie pharmaceutique et dans l'industrie des cosmétiques.

### II.4. Définition, structure des colorants

Un colorant est une substance (corps) d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) afin de lui donner une teinte (coloration) désirée.[11]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le domaine visible (400nm à 800nm) [12]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [12]. La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. Les chromophores sont des groupes aromatiques. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes, groupements fortement polaires acides ou basiques (amines, carboxyles, sulfonés et hydroxydes) sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances [13].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Une molécule de colorant est constituée de trois parties, un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant. Le tableau 1 résume les chromophores et auxochromes habituels[14].

**Tableau II.1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante[13] .

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy

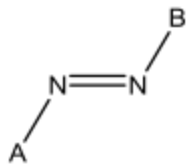
### II.5. Nomenclature et classification des colorants

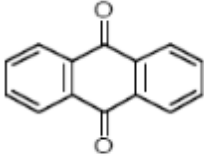
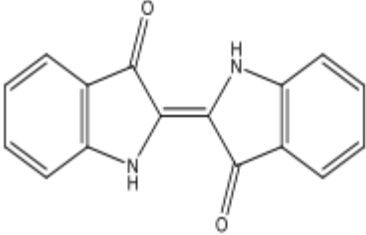
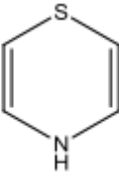
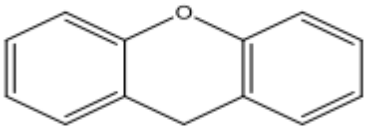
La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...)(**tableau.2**) ou selon le domaine d'application appelé aussi classification tinctorial. Pour Cette dernière classification, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. [15].


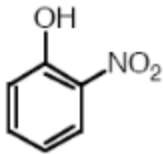
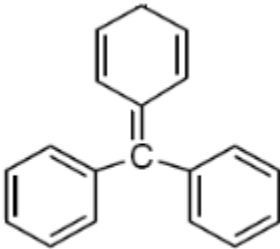
### II.6. Classification chimique

La classification chimique est faite selon leur structure chimique du groupe chromophore : (**tableau.2**)

**Tableau II. 2.**Les classifications chimiques des colorants[15]

Colorants	Utilisations	Structure
<p><b>Azoïques</b> : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [14]. Le groupement</p>	<p>Teinture des fibres Cellulosiques.</p>	

<p>chromophore (-N-N-) a été découvert par Peter Griess en 1858.</p>		
<p><b>Anthraquinoniques :</b> Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>.</p>	<p>Teinture de textile.</p>	
<p><b>Indigoïdes :</b> l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.</p>	
<p><b>Thiazines :</b> Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Textile,</li> <li>- médecine,</li> <li>- pharmacie,</li> <li>- peinture</li> </ul>	
<p><b>Xanthènes :</b> Composés Hétérocycliques de formule C<sub>13</sub> H<sub>10</sub> O, dont le squelette retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teinture de textile</li> <li>- alimentation</li> <li>- cosmétique</li> <li>- impression</li> </ul>	

<p><b>Phtalocyanines :</b> Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).</p>	<p>- pigments</p>	 <p><math>C_{32}H_{16}CuN_8</math> Phtalocyanine de cuivre</p>
<p><b>Nitrés et nitrosés :</b> leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p> <p>-Coloration de papier</p>		
<p><b>Triphénylméthanes :</b> Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.</p>	<p>-Colorants textile, - Indicateur de pH</p>	

## II.7. Classification selon le domaine d'application

La classification selon le domaine d'application présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes en se basant sur le groupe auxochrome [12].

### II.7.1. Colorants à mordant

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes [16].

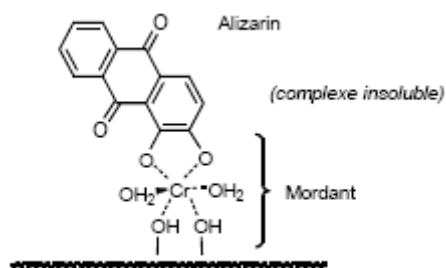


Figure II. 1. Colorant azoïque

### II.7.2. Colorants acides ou anioniques

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout :  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , ...etc., de formule générale  $\text{Col}-(\text{SO}_3\text{Na})_n$ , solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont utilisés pour la teinture les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

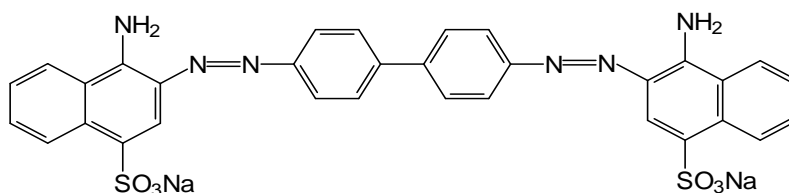


Figure II. 2. Colorant Rouge Congo

### II.7.3. Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [12].

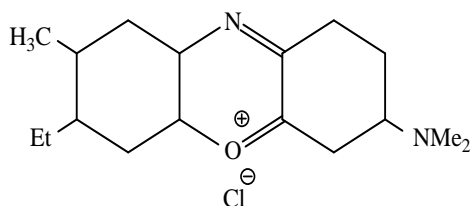


Figure II.3. Colorant bleu de Capri

#### II.7.4. Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau. Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis.

#### II.7.5. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. Ils permettent de teindre les fibres cellulosiques et ils donnent des teintures très solides. Ils sont utilisés pour la teinture des articles jean ou denim, à l'image de l'indigo qui est connu depuis longtemps.

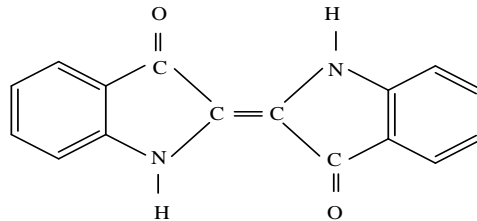


Figure II. 4. Structure de l'Indigo

#### II.7.6. Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse qui contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Ils sont solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

#### II.7.7. Colorants dispersés

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture d'où le nom de colorant dispersé. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (Jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [17].

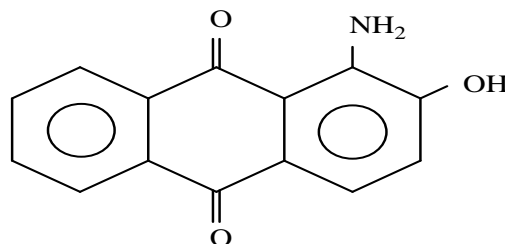


Figure II. 5. Structure de 1-amino, 2-hydroxy anthraquinone

### II.8. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg.L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution. Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement [18]. L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien Sur l'être humain.

#### II.8.1. Sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [18].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700.000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [18].

#### II.8.2. Les impacts dangereux sur la santé

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent: être mutagènes, génotoxiques, entraîner des cancers de la thyroïde, et des tumeurs des Glandes surrénales, contenir des substances cancérigènes, avoir des actions sur le système nerveux central, inhibition ou déficit de certaines enzymes et augmentation de la perméabilité intestinale [18].

### II.9. Toxicité des colorants

Depuis la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinture de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse. D'une façon générale, La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation [19, 20]. Les travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque

des cancers. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants. Par exemple, Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients.[21 ; 22].

### **II.10. Les principaux risques chimiques des colorants**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible : la couleur est donnée par la fraction non absorbée mais réfléchiée. Les colorants sont en général des substances organiques alors que les pigments sont souvent des composés minéraux (sels métalliques) : les colorants sont utilisés en solution, leurs molécules sont dispersées dans le milieu qu'elles colorent et les teintures sont absorbées par le support [23].

# **Chapitre III**

## **Généralités sur le phénomène d'adsorption**

### III.1.Introduction

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 afin de pouvoir différencier entre condensation et l'adsorption des gaz à la surface d'un solide. C'est un processus physico-chimique de transfert de matière dans lequel une ou plusieurs substances d'un fluide nommée(s) adsorbat(s) se fixent sur la surface d'un solide nommé adsorbant d'une manière plus ou moins réversible par des interactions physiques et/ou chimiques. Selon qu'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz en contact avec l'adsorbant on distingue : l'adsorption solide-liquide (cas de notre étude) et l'adsorption solide-gaz.

### III.2.L'adsorption

Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption s'avère être le plus efficace[24,25].

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les particules de l'adsorbat interagissent avec la surface de l'adsorbant. Aux interfaces, il est admis que les interactions interatomiques ou intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions et ils subsistent des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles de l'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant, on dit qu'elles s'adsorbent [26 ,27].

L'adsorption est un phénomène dans lequel les molécules d'un soluté (adsorbât) se fixent à la surface du solide(adsorbant). C'est un phénomène de surface qu'il faut distinguer de l'absorption qui, lui est un phénomène de volume[28]. Ce phénomène est largement utilisé pour piéger les polluants soit de nature organique ou inorganique.Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules.Chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance.

Cette capacité d'adsorption dépendra :

- De la surface spécifique du solide.
- De la dimension, de la vitesse et de la concentration des substances à adsorber.
- Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.

### III.3. Types d'adsorptions

Selon la nature des forces intervenantes entre les molécules de l'adsorbat et la surface du solide (adsorbant) on distingue:

#### III.3.1. L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 kJ/mole. Elle se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique. Elle se caractérise par une réaction irréversible et lente.

#### III.3.2. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène qui consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide (adsorbant). Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température)[29]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores, les liaisons hydrogène ou Van der Waals dues aux groupements hydroxyle ou amine. Elle se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption inférieure à 40 KJ/mole[30].

### III.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Pour l'optimisation de la conception d'un système d'adsorption, Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Nous rappellerons ci-dessous les principales modèles utilisées.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre  $C_e$  (mg/L) dans la solution et à la température constante[31, 32, 33].

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad \text{Équation III.1}$$

m : masse du solide (adsorbant), exprimé en (g)

C<sub>i</sub> : concentration initiale du soluté exprimé en (mg/L)

C<sub>e</sub> : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

V : volume de la solution (L).

#### III.4.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour interpréter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des différents composés en solution aqueuse. C'est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption.

La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Équation III.2}$$

C<sub>e</sub>: Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

Q<sub>e</sub> : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

Q<sub>max</sub> : Capacité maximale d'adsorption du solide. (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. (L/mg ou dm<sup>3</sup>/g).

La linéarisation de l'équation III.2 du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Équation III.3}$$

Le tracé de la courbe  $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$  qui est une droite de pente  $1/Q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(b \cdot Q_{\max})$ , permet de déterminer les valeurs de la constante de Langmuir  $b$  et la capacité d'adsorption  $Q_{\max}$ .

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en terme d'une constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre  $R_L$  ou paramètre adimensionnel de Hall qui a été défini par l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$$

Où :

$b$  : est la constante isotherme de Langmuir

$C_i$  : est la concentration initiale du soluté ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

Si  $R_L > 1$  indique que la forme de l'isotherme est défavorable.

Si  $R_L = 1$  indique que la forme de l'isotherme est linéaire ( $R_L = 1$ ),

Si ( $0 < R_L < 1$ ) indique que la forme de l'isotherme est favorable

Si  $R_L = 0$  indique que la forme de l'isotherme est irréversible

#### III.4.2. Modèle de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz [34]. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches pour des solutions diluées. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important [35]. Elle est le plus souvent formulée par :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{équation III.4}$$

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution ( $\text{mg/L}$ )

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg/g}$ )

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich dépendant de la température,  $K_F$  représente la quantité adsorbée ( $\text{mg/g}$ ) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$\frac{1}{n}$  : est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme. La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour  $\frac{1}{n} < 1$ , on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivante :

$$\text{Log}Q_e = \frac{1}{n}\text{Log}C_e + \text{Log}K_F \quad \text{Équation III.5}$$

Le tracé de la courbe  $\text{Log}Q_e = f\text{Log}C_e$  est une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Ln} K_F$ , permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_F$  et n de Freundlich.

Les valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, les valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

#### III.4.3. Modèle de l'isotherme de Redlich-Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson est une forme hybride des deux modèles Freundlich et Langmuir, ce modèle à trois paramètres a été présenté en 1959 [36]. Il peut également être appliqué pour une bio sorption sur des solides tant homogènes qu'hétérogènes [37]. La relation connue sous l'appellation isotherme de Redlich-Peterson est le plus souvent formulée par :

$$Q_e = \frac{K_{RP}C_e M}{1 + (K_{RP}C_e)^\beta} \quad \text{Équation III.6}$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

$C_e$ : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

$K_{RP}$ : Constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson (L/mg).

$\beta$ : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

M: Quantité adsorbée maximale (mg/g).

### III.5. Etude des paramètres thermodynamiques

#### III.5.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

$C_i$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

$m$  : masse de l'adsorbant (solide) (g)

$V$  : le volume de la solution (cm<sup>3</sup>)

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution  $K_d$  [38, 39].

La relation thermodynamique:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van'tHoff.

$$\Delta G^0 = -RTL \ln K_d$$

Elle nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue en Kelvin (K) et  $K_d$  est le coefficient de distribution

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  ou  $\ln K_d = f(1000/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée et de la pente .

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique

**Chapitre IV**  
**Application à l'élimination d'un**  
**colorant safranine par CAB150,**  
**CAB200 et CAB310**

## **IV.1. Introduction**

Pour minimiser la pollution des eaux par les colorants de l'industrie textile. On fait appel à des procédés qui ont apporté des preuves de leur efficacité dans le traitement des effluents industriels contaminés par ces substances. Le procédé préconisé comme étant le plus efficace pour éliminer des colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption.

L'adsorption est une des méthodes qui montre une efficacité intéressante pour le traitement des effluents colorés. En effet l'adsorption est une des méthodes de choix qui permet d'éliminer totalement les colorants surtout lorsque les eaux en contiennent de très petites quantités

L'objectif de cette partie consiste à la préparation d'un matériau adsorbant issu d'un déchet agroalimentaire afin d'obtenir un matériau applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des polluants organiques rejetés dans l'industrie textile.

Nous avons choisi un colorant de l'industrie textile (safranine) et étudié son élimination des solutions aqueuses par un matériau issu d'un déchet agroalimentaire. Ce travail est subdivisé en plusieurs parties où on a étudié l'effet des différents paramètres importants tels que : le diamètre de la taille du matériau, le pH de la solution, température, les isothermes d'adsorption afin de déterminer les conditions optimales de sorption de cette espèce cationique sur ce matériau. Et afin d'utiliser ce matériau comme adsorbant recyclable et valoriser davantage les propriétés de ce adsorbant dans le traitement des eaux polluées

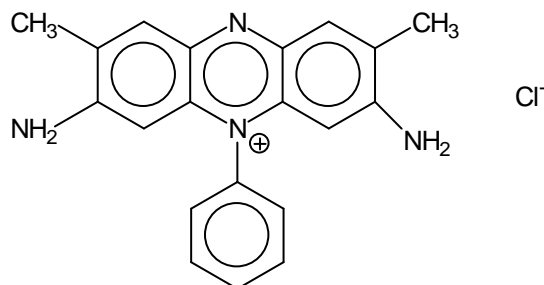
## **IV.2. Elimination de la safranine**

### **IV.2.1. Matériaux et méthodes**

Le déchet agroalimentaire a été abondamment lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés puis séché dans une étuve à 105°C pendant une nuit. Cette durée de séchage et cette température vont permettre de déshydrater totalement le déchet agroalimentaire et le broyer facilement. Le matériau a été tamisé à différents diamètres (150, 200 et 315µm) noté CAB.

Le colorant choisi est un colorant industriel, il s'agit de la safranine (cationique) dont la structure chimique est donnée ci-dessous. A l'état solide, il est sous forme de poudre fine et de couleur rouge foncé. Il appartient à la famille des colorants cationique solubles dans l'eau. Il est employé en microbiologie pour mettre en évidence la présence des noyaux des tissus cellulaires.

Le contact de la safranine avec la peau cause l'irritation. Les symptômes incluent la rougeur et la douleur. Elle cause des dommages oculaires: œdème de la conjonctive, hyperémie, écoulement purulent et opacification totale de l'œil, nécrose de la cornée.



**Figure IV. 1.** Structure chimique de la safranine.

### Propriétés Physiques et Chimiques de la safranine

Formule brute :  $C_{20}H_{19}N_4Cl$

Masse molaire : 350,85 g / mol

Odeur : inodore

Solubilité dans l'éthanol : 3,4%

Solubilité dans l'eau : 5,45%

### IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

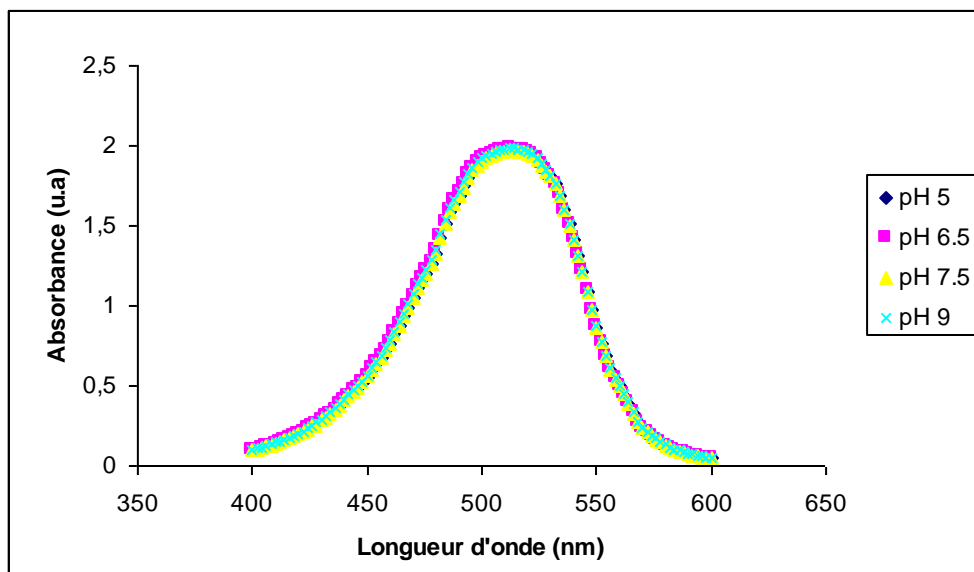
#### IV.3.1. Influence du pH sur la longueur d'onde $\lambda_{max}$ de la safranine

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400 – 600 nm) de solutions de colorants à 50 mg/l à différents pH. Les spectres obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type OPTIZEN, muni d'une cuve de 1 cm de trajectoire optique, sont similaires et présentent tous les mêmes bandes et en particulier celle observée à 518 nm. Cela confirme que le pH n'influe pas sur l'absorbance (figure IV.2).

A cette valeur  $\lambda_{max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 50 mg/l. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Beer-Lambert, cette loi est vérifiée généralement dans le domaine d'absorbance allant de 0 à 1,6 (domaine de validité) avec un coefficient de détermination  $R^2 > 0,99$ .

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit :

$$C = 40,212 \times Abs \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 0,998$$



**Figure IV. 2. Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption.**

Pour calculer la concentration du colorant restante en solution après adsorption, on utilise la courbe d'étalonnage. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors de domaine de linéarité, les solutions seront diluées.

### **IV.3.2. Préparation de la solution mère**

On prépare une solution mère de 100 mg/l par dissolution de 20 mg de safranine dans une fiole jaugée de 200 ml d'eau distillée.

### **IV.3.3. Préparation des solutions filles**

A partir de la solution mère, on prépare des solutions filles à des concentrations allant de 5 à 50 mg/l par dilution. Chaque solution a été analysée par spectrophotomètre d'absorption atomique à la longueur d'onde 518 nm.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1 et représentés graphiquement sur la figure IV.3. (a-b).

## **Résultats et discussions**

**Tableau IV.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant safranine**

<b>C<sub>i</sub> (mg/l)</b>	0	5	10	20	30	40	50
<b>Abs (u.a)</b>	0	0,137	0,307	0,503	0,771	0,983	1,237

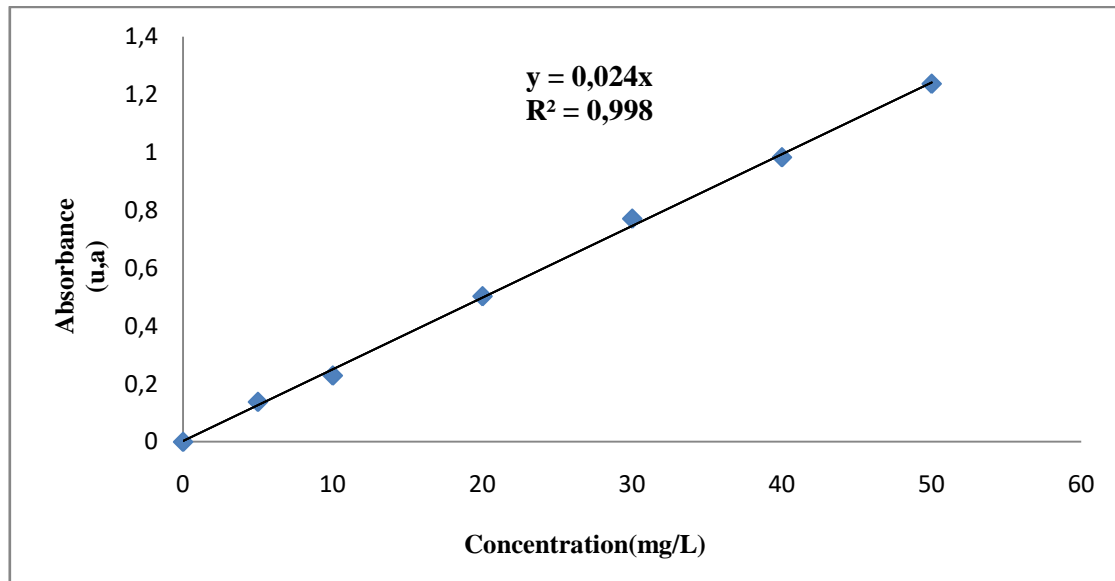


Figure IV. 3-a : Courbe d'étalonnage du colorant safranine.

D'après la figure IV.3-a, on constate que la courbe d'étalonnage obtenue est une droite passant par l'origine s'écrit :

$$ABS = 0,024 \times C \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 0,998.$$

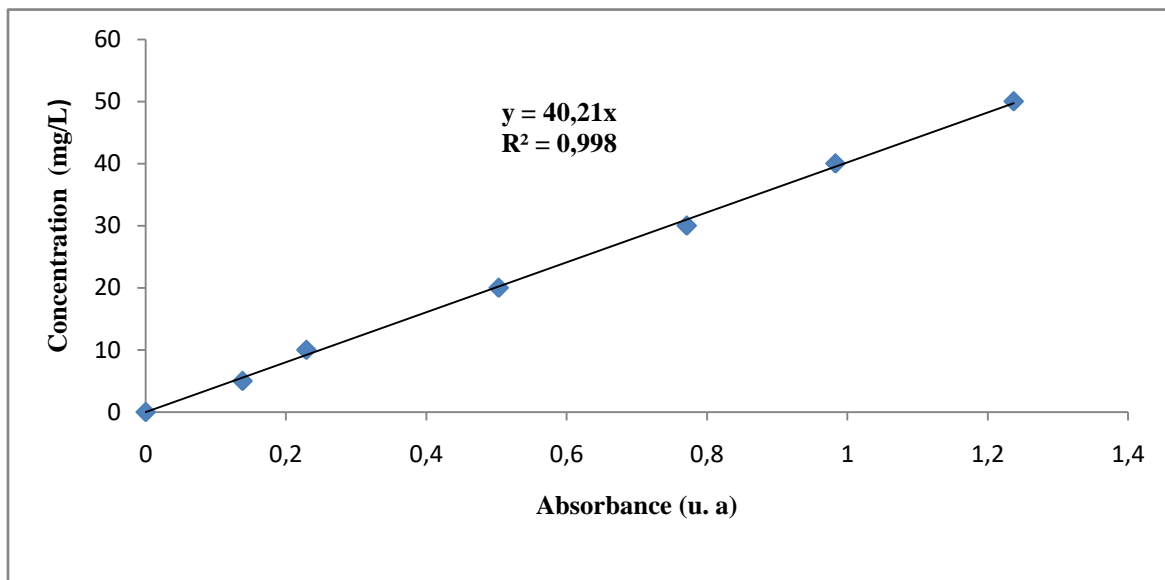


Figure IV. 3-b. Courbe d'étalonnage du colorant safranine.

D'après la figure IV. 3.b, on constate que la courbe d'étalonnage obtenue est une droite passant par l'origines'écrit :

$$C = 40,212 \times Abc \text{ avec un coefficient de détermination } R^2 = 0,9989.$$

Cette équation est utilisée pour déterminer la concentration résiduelle  $C_e$  du colorant safranine.

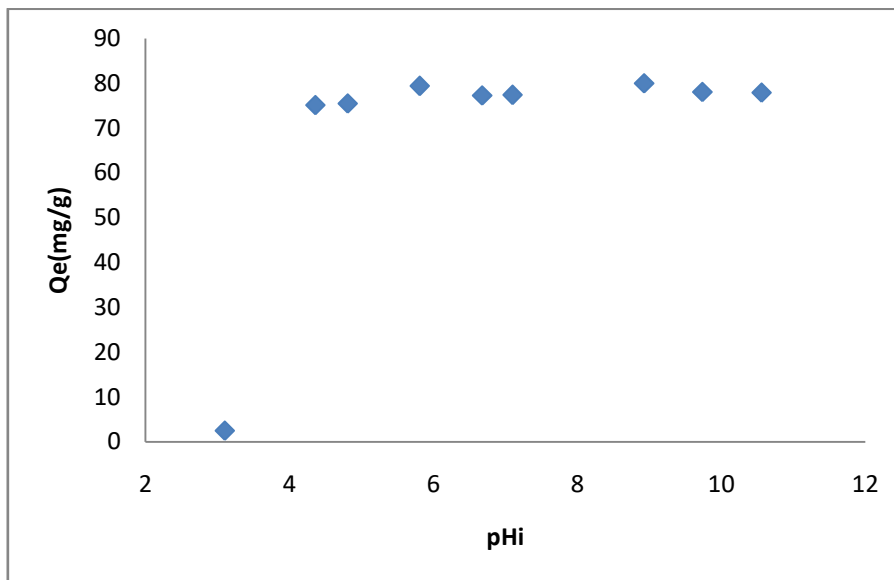
**IV.4.Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant safranine**

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de (3,1 à 10,16) sur des suspensions de 50 mg de CAB150 $\mu$ m dans 50 ml d'une solution de safranine de concentration de 100 mg/l. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 24 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par décantation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 518 nm.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4. et représentés graphiquement sur la figure 9.

**Tableau IV. 2.** Effet du pH sur l'élimination de safranine par la CAB (150 $\mu$ m)

pHi	3,1	4,96	5,28	5,81	6,68(nat)	7,1	8,93	9,74	10,56
$Q_e$ (mg/g)	2,486	75,109	75,471	79,371	82,387	77,261	79,974	78,046	77,924



**Figure IV. 4.** Effet du pH sur l'élimination de safranine par la CAB (150 $\mu$ m)

**Résultats et discussions**

Les résultats des quantités éliminées  $Q_e$  du colorant safranine par le matériau CAB (150 $\mu$ m) sont étudiés en fonction du pH et sont présentés sur la figure IV. 4. L'examen de la

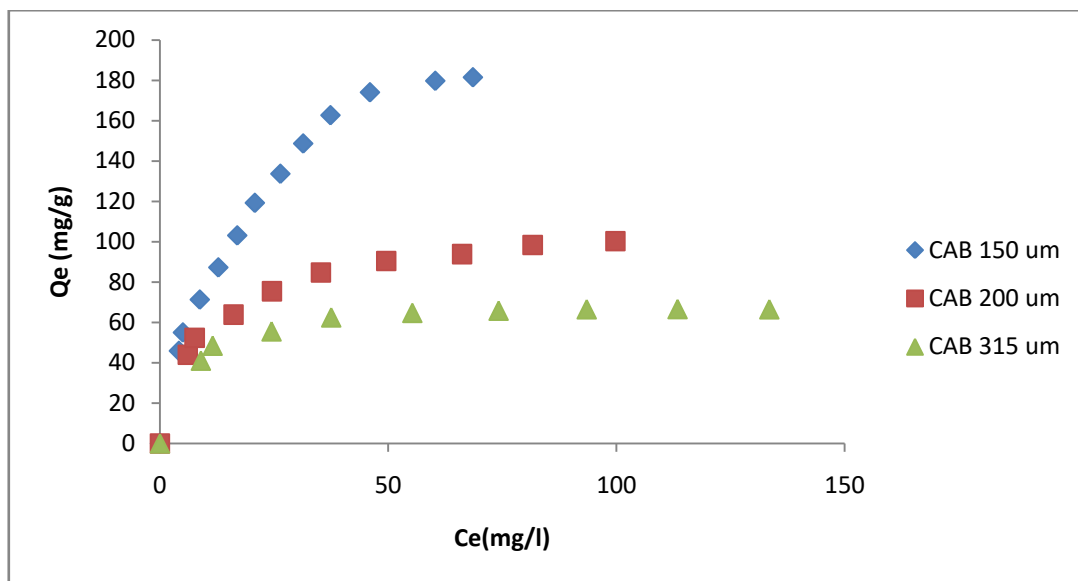
figure IV. 4. Permet de constater que dans le domaine de pH ( 3,1 à 10,56). La quantité maximale éliminée  $Q_e = 82,387 \text{ mg/g}$  du colorant par le matériau CAB(150 $\mu\text{m}$ ) et obtenu à un pH= 6,58 qui est le pH naturel de la solution. Au cours de notre étude le pH de la solution sera le pH naturel.

#### IV.5.Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant des suspensions de 50 mg de CAB à différent diamètre de taille dans 50 ml de solution à teneurs croissantes de 50 à 200 mg/l. Les suspensions sont agitées pendant 24 heures à la température ambiante, puis décantés. Les surnageant sont ensuite analysés à 518 nm.

Les quantités adsorbées du colorant (safranine) par unité de masse du matériau CAB à l'équilibre sont déduites par la formule :

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m}$$



**Figure IV.5. Isotherme d'adsorption du safranine sur les matériaux CBA à différente taille de diamètre.**

Les isothermes d'adsorption du safranine que les quantités adsorbées augmentent ou fuir et à mesure que la concentration en solution augmente. En effet, les quantités adsorbées augmentent rapidement. Nous constatons que le matériau CAB 150  $\mu\text{m}$  adsorbe plus que CAB 200  $\mu\text{m}$  et CAB 315  $\mu\text{m}$ .

##### IV.5.1.Modèle de Freundlich

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

$$\text{Log}q_e = \frac{1}{n}\text{Log}C_e + \text{Log}K_F$$

Le tracé de la courbe  $\text{Log} Q_e = f(\text{Log} C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_F$  et  $n$  de Freundlich.

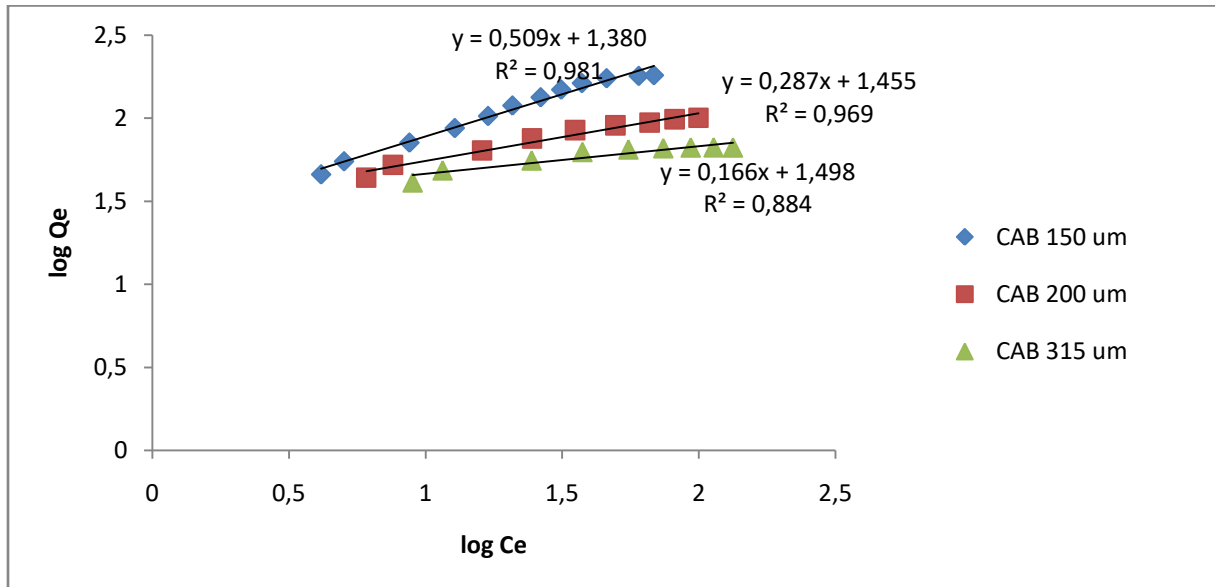


Figure IV. 6. Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination du colorant par CAB (150µm ,200µm ,315µm)

#### IV.5.2. Modèle de Langmuir

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Le tracé la courbe  $C_e/q_e = f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $Q_{\max}$  et  $b$

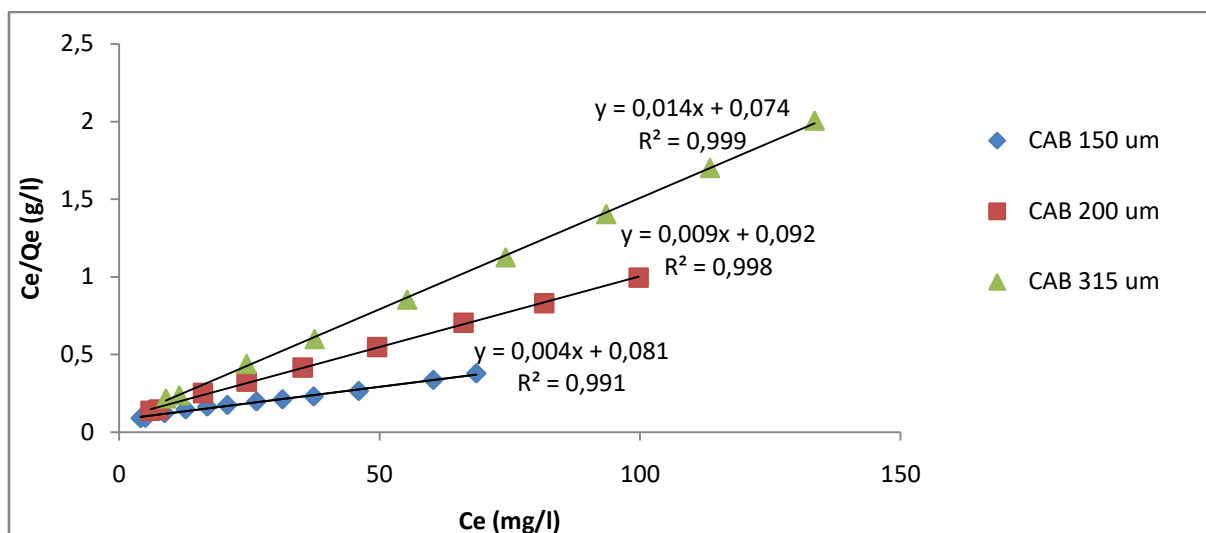


Figure IV. 7. Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination du colorant par CAB (150 µm ,200 µm ,315 µm).

Tableau IV. 3. Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant safranine par CAB (150 µm, 200 µm, 315 µm) selon les modèles de Freundlich et Langmuir

Modèle d'isotherme	Equation théorique non linéaire	Equation théorique linéaire	Equation expérimentale linéaire	Paramètres		
<b>Freundlich</b>	$Q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$Log Q_e = \frac{1}{n} Log C_e + Log K_F$	$Log Q_e = A. Log C_e + B$	$K_F$	$n$	$R^2$
CAB150µm			$Log Q_e = 0,509 Log C_e + 1,3804$	3,9765	1,9646	0,9818
CAB200µm			$Log Q_e = 0,2872 Log C_e + 1,455$	4,2845	3,4812	0,9692
CAB315µm			$Log Q_e = 0,2142 Log C_e + 1,438$	4,2122	4,6685	0,9352
<b>Langmuir</b>	$Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} b} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	$C_e/Q_e = A. C_e + B$	$Q_{max}(mg/g)$	$b(L/mg)$	$R^2$
CAB150µm			$C_e/Q_e = 0,0042 C_e + 0,0813$	238,10	0,0516	0,9912
CAB200µm			$C_e/Q_e = 0,0091 C_e + 0,0923$	109,89	0,09869	0,9989
CAB315µm			$C_e/Q_e = 0,0143 C_e + 0,0745$	69,13	0,1919	0,9996

### Résultats et discussions

Les observations faites à partir des figures IV.5 et IV.6 révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec les valeurs du coefficient de détermination  $R^2=0.9996$ ,  $0.9989$  et  $0.9912$  avec CAB150 $\mu\text{m}$ , CAB200 $\mu\text{m}$  et CAB315 $\mu\text{m}$  respectivement sont plus élevées que ceux du modèle de Freundlich  $R^2=0.9818$  et  $0.9692$  et  $0.8848$  avec CAB150 $\mu\text{m}$ , CAB200 $\mu\text{m}$  et CAB315 $\mu\text{m}$  respectivement. Les paramètres calculés de Freundlich et Langmuir sont rapportés dans le tableau IV.3 . Selon la valeur de  $R_L$ , l'adsorption est dite linéaire pour  $R_L = 1$ , irréversible pour  $R_L = 0$ , favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et défavorable si  $R_L > 1$  [40] .Dans notre cas, les valeurs trouvées pour  $R_L$  sont compris entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption pour le colorant safranine par CAB à différentes granulométries est favorable.

### IV.6. Effet de la température sur la sorption de la safranine par CAB

L'étude de l'influence de la température sur la sorption de la safranine par CAB(150 $\mu\text{m}$ ) nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$ ) à partir de la relation thermodynamique de Gibbs  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  et la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff  $\Delta G^0 = -RT \ln K_d$ . En remplaçant l'équation de Van't Hoff dans la relation thermodynamique de Gibbs, on obtient l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin (K) et  $K_d$  est le coefficient de distribution qui est défini comme étant le rapport de la quantité de la safranine éliminée par gramme de solide (mg/g) sur la concentration du même soluté dans la phase liquide (mg/cm<sup>3</sup>)

Le tracé de la droite  $\ln K_d = f(1000/T)$  (voir la figure IV. 7) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée ( $\Delta S^0/R$ ) et de la pente ( $-\Delta H^0/R$ ) respectivement, sont présentés dans le tableau IV.4 .

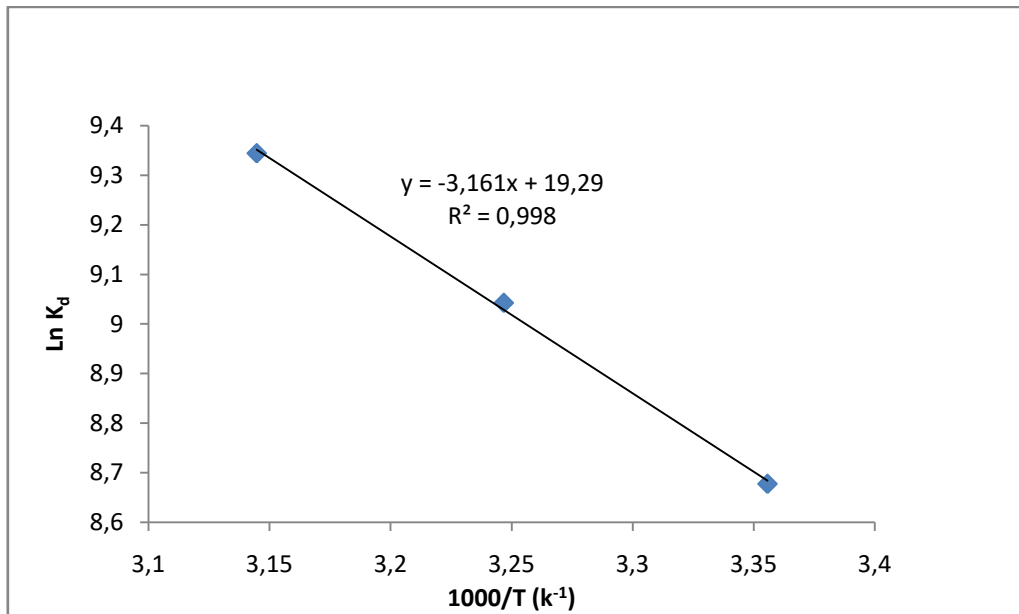


Figure IV.8 Effet de la température sur l'élimination du safranine par CAB modifiée

Tableau IV.4. Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la safranine par CAB150 $\mu\text{m}$

	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			298K	308K	318K
<b>CAB (150<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,1606	26,2855	-21,5742	-23,1802	-24,7862

### Résultats et discussions

Le tracé de la courbe  $\text{Ln } K_d$  en fonction de  $1000/T$  (figure IV.8) de l'élimination de la safranine par CAB150  $\mu\text{m}$  est une droite linéaire avec la pente négative, permet de déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la safranine par le matériau.

La valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative indique que le processus d'élimination est spontané.  $\Delta S^\circ$  peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide- solution pendant le phénomène d'adsorption.

La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  a montré que le processus est endothermique.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif la maîtrise de la méthodologie de préparation et la recherche de nouvelles matrices adsorbantes. Notre travail consiste à exploiter un nouveau adsorbant issu d'un déchet agroalimentaire et son application dans l'élimination des polluants organiques, en particulier le colorant cationique « Safranine » de l'industrie textile qui est considéré parmi les polluants organiques les plus importants déchargés dans l'environnement.

L'adsorbant a été préparé par une méthode simple à partir d'un déchet agroalimentaire, lavé à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés puis séché dans une étuve à 105°C pendant une nuit. Le matériau a été broyé et tamisé à différents diamètres (150, 200 et 315µm). Le matériau préparé obtenu noté CABa été appliqué à l'élimination d'un colorant cationique Safranine en solution aqueuse.

- L'effet du pH de la solution n'influe pas sur l'élimination du colorant dont la valeur maximale de  $Q_e$  est atteinte à un pH naturel qui est de l'ordre de 6,68.
- Les isothermes d'adsorption de Safranine par le matériau étudié CAB montrent que l'élimination du colorant (Saf) est favorable pour le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec un coefficient de détermination  $R^2$  élevé qui est proche de l'unité.
- L'effet de la granulométrie de la taille des particules du matériau montre que plus le diamètre de la particule est petite plus la quantité éliminée est importante:

$$\text{CAB150}\mu\text{m} \quad \rightarrow Q_{max} = 238,10\text{mg/g}$$

$$\text{CAB200}\mu\text{m} \quad \rightarrow Q_{max} = 109,89\text{mg/g}$$

$$\text{CAB315}\mu\text{m} \quad \rightarrow Q_{max} = 69,93\text{mg/g}$$

- L'effet de la température sur l'élimination du colorant par CAB150µm a montré que le processus est endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ). La valeur négative de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G^0 < 0$ ) indique que le processus d'élimination de ce polluant par le matériau est spontané.

## **Références Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

- [1] Brahim Khalfaoui, Abdessalem Hassen Meniai, Rafael Borja "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", J.
- [2] Gérard Groscaude « Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 . (1995). L'eau ». Volume 1, éditions Quae, ISBN : (1999).
- [3] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « Les eaux résiduaires industrielles », 2<sup>ème</sup> édition MASSON (1977).
- [4] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.(2005).
- [5] Guy Pierre Martineau « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions, (1997).
- [6] EmilianKoller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [7] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).
- [8] Abel, A., 16 - The history of dyes and pigments: fromnaturaldyes to high performance pigments A2 - Best, Janet, in Colour Design, WoodheadPublishing : p. 433-470.(2012).
- [9] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit Vol.24, n° 3: p. 238.(2010).
- [10] Ikfar, S. and Jaberidoost, M. Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). AcademicPress: Oxford. p. 252-261.(2014)
- [11] Chaker Hanane, « Synthèse et Modification post-synthétique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques.», thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016),
- [12] Fatima Zahra Saidi, «Elimination d bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. », mémoire de magister, Université Abou BakrBekaid Tlemcen, (2013).
- [13] U.Pagga, D.Brown, « the degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobicbiodegradation tests. », Chemosphere, 479-491.(1986).
- [14] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit Vol.24, n° 3: p. 238.(2010).
- [16] MeguededSahli Karima, « Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO<sub>2</sub> Degussa et argile pontée au titane. », thèse de doctorat, (2012).

- [17] J.B De Heredia, J. Torregrose, J.R. Dominguez, J.A.Peres, « Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. », *Chemosphere*, , 85-90.(2001).
- [18] F.Abdelmalek , R.A. Tprres , E.C Ombet , C. Petrier, C. Pulgarin, A. Addou ,« Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions . », *Separation and Purification Technology* , 30-37.(2008).
- [19] Megueded Sahli Karima, « Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO<sub>2</sub> Degussa et argile pontée au titane. », thèse de doctorat, (2012).
- [20] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu\\_de\\_m%C3%A9thyl%C3%A8ne](https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne).
- [21] K. VijayaRaju, G. BangarRaju, « Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. », *analyst Vol* 118,1
- [22] T. M. Wilson, « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. ». *American Journal of Physiology*, Vol 19 ,647-670.993, 101-104.
- [23] Fghire Rachid ; Elbouhali Hamid; Esshaimi Mohsine ; Khouhaddo, « Caractérisation d'un Colorant Naturel. »; Mémoire de la licence, Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc, (2006).
- [24] Ertaş, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Usta, M., Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *J. Hazard. Mater.* (2010).
- [25] Yao, M.K., Kouassi, N.-B.,. Etude des propriétés d'adsorption et de désorption du Plomb (Pb) et du Cadmium (Cd) par les sédiments d'une lagune tropicale en présence d'Allylthiourée. *Int. J. Biol. Chem. Sci* 9, 483–491.(2015).
- [26] F.Eddiline ;. *L'épuration Physico Chimique Des Eaux.* (1998).
- [27] W.J. Weber, B.M. Vanvliet.. : *Activated Carbon Adsorption of Organic from the Aqueous Phase* (2006).
- [28] Nabila boualla et ahmedbenziane, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » *Afrique science* 07-56 – 73.(2011).
- [29] Perdereau, M., Oudar, J.,. Structure, mécanisme de formation et stabilité de la couche D'adsorption du soufre sur le nickel. *Surf. Sci*, 20, 80–98.1970 .
- [30] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay. Sci.* 20 295-303.(2002).

- [31] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent., *Applied Clay Science* 18 (3-4) 183-190.(2001).
- [32] Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., *J. Chemical Technology et Biotechnology*, 76, 196-202, (2001).
- [33] Dávila, I.V.J., Rosset, M., Pérez Lopez, O.W., Feris, L.A., Removal of reactive red 120 on Fe-hydrotalcite: isotherms study. *Int. J. Eng. Invent. IJEI* recurso Eletrônicosl Vol 8 No. P 76-82.1 Jan (2019).
- [34] Nordine, N.,. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. *Analyse cinétique et thermodynamique*. (PhD Thesis). (2018).
- [35] Chauveau, R., Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz (PhD Thesis). Université de Lorraine .(2014).
- [36] Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M., Adsorption de colorant métallifère par les fibres de *Posidonia oceanica*. *J. Environ. Eng. Sci.* 7, 645–650 ; 2008.
- [37] Antar, B, Etude de quelques modèles pour le calcul des densités énergétiques des sites d'adsorption en utilisant la chromatographie gazeuse inverse (PhD Thesis). Université Ferhat Abbas-Sétif 1.(2019) .
- [38] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay. Sci.* 20- 295-303.(2002).
- [39] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent., *Applied Clay Science* 18 (3-4) 183-190 (2001).
- [40] Rezak, N., Bahmani, A., Bettahar, N.,. Adsorption et removal of P (V) and Cr (VI) by calcined Zn-Al-Fe ternary LDHs. *Water Sci. Technol.* 83, 2504–2517. (2021).