

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

CENTRE DE RECHERCHE EN ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Option : EAU, ENVIRONNEMENT ET DEVELOPPEMENT DURABLE

Thèse

Etude, Optimisation et modélisation de l'élimination du
Bleu de méthylène et du Vert de malachite par un déchet d'origine végétal
(*Gousse d'Acacia Leucocephala*)

Présenté par :

M. BEKHTARI Mohamed El-Mahdi

Dirigé par :

Dr. HAMITOUCHE A.

M^{me}. AIT MESBAH Z.

2012-2013

Résumé

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement et la valorisation des déchets solides induits par les différentes activités et transformation industriels, a suscité l'attention des chercheurs à trouver les moyens techniques pour valoriser ce type de déchets solides.

Dans ce travail on a fait l'étude, l'optimisation et la modélisation de l'élimination des colorants, le bleu de méthylène et le vert de malachite par un déchet d'origine végétal (gousse d'Acacia Leucocephala).

L'objectif essentiel de cette étude est la valorisation d'un déchet végétal à savoir les gousses d'Acacia Leucocephala dans le traitement des eaux polluées par les deux colorants.

A cet effet, une étude systématique de l'influence de divers paramètre (vitesse d'agitation, pH initial de la solution, la concentration du colorant et du matériau) ont étaient réalisées. Par ailleurs, Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation très proches de 1.

Au cours de cette étude, on a montré également que le mélange des deux colorants subit aussi une élimination.

Mots clés : Environnement, Traitement des eaux usées industrielles, Adsorption, Valorisation de déchets.

ملخص

إن الاهتمام العالمي المتزايد في الحفاظ على البيئة والاستصلاح من النفايات الصلبة المتولدة عن مختلف الأنشطة الصناعية دفع الباحثين للعثور على وسائل تقنية لاستصلاح هذا النوع من النفايات الصلبة .

في هذا العمل، قمنا بالدراسة، النمذجة الأمثل لإزالة الأصباغ، الأزرق الميثيلين والمرمر الأخضر عبر نفايات ذو اصل نباتي (فص أكاسيا الليوسينا).

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو استصلاح النفايات النباتية وهي فص أكاسي الليوسينا في علاج المياه الملوثة بالأصباغ. لهذا الغرض، تم إجراء دراسة منهجية للتأثير المتغيرات المختلفة (سرعة التحريك، ودرجة الحموضة، وتركيز الصبغة والمواد). النتائج التجريبية برهنت ان معادلة الامتزاز لفص أكاسيا الليوسينا من النظام الثاني، مع معاملات الارتباط الوثيق جيد.

في هذه الدراسة، أظهرنا أيضا أن فص أكاسيا الليوسينا يقضي على الخليط من الأصباغ الاثنتين أيضا.

الكلمات المفتاحية: البيئة، معالجة مياه الصرف الصناعي، والامتزاز، وإعادة استصلاح النفايات.

Abstract

The growing global interest in environmental conservation and recovery of solid waste generated by various industrial activities and processing, has aroused the attention of researchers to find the technical means to develop this type of solid waste.

In this work we did the study, modeling and optimization of removing dyes, methylene blue and malachite green a waste of plant origin (clove *Acacia leucocephala*).

The main objective of this study is the development of a plant namely cloves *Acacia leucocephala* in the treatment of water polluted by waste two dyes.

For this purpose, a systematic study of the influence of various parameters (stirring speed, initial pH of the solution, the concentration of the dye and the material) have were made. In addition, the results were modeled according to the kinetic equations of the pseudo-first order, pseudo-second order. The experimental results of the overall reaction are fully adjustable to the pseudo-second order, with correlation coefficients very close to 1.

In this study, we also showed that the mixture of the two dyes also undergoes elimination.

Keywords: Environment, Treatment of industrial wastewater, Adsorption, Waste recycling.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1 : Principaux groupement	5
TABLEAU I.2 : Differentes classes tinctoriaux de colorant	11
TABLEAU III.1 : Constantes cinetiques de biosorption du bleu de methylene et du vert de malachite pour le modele du pseudo premier-ordre et du pseudo-deuxieme ordre	49
TABLEAU III.2 : Parametres operatoires etudies sur la constante de vitesse d'adsorption du modele cinetique du pseudo-premier ordre par differents auteurs	52
TABLEAU III.3 : Parametres operatoires etudies sur la constante de vitesse d'adsorption du modele cinetique du pseudo-deuxième ordre par differents auteurs	52
TABLEAU III.4 : Constantes cinetiques de biosorption du melange du bleu de methylene et du vert de malachite pour le modele du pseudo-premier ordre	62
TABLEAU III.5 : Constantes cinetiques de biosorption du melange du bleu de methylene et du vert de malachite pour le modele de pseudo-deuxieme ordre	63
TABLEAU III.6 : Constantes des modeles d'isothermes d'adsorption de langmuir pour les deux colorants	66
TABLEAU III.7 : Constantes des modeles d'isothermes d'adsorption de freundlich pour les deux colorants	67

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1 : Colorant Azoïque	6
FIGURE I.2 : Colorant Triphenylmethane	7
FIGURE I.3 : Colorant Indigoïde	7
FIGURE I.4 : Colorant Canthene	8
FIGURE I.5 : Colorant Anthraquinonique	8
FIGURE I.6 : Colorant Phtalocynines	8
FIGURE I.7 : Colorant Nitre Et Nitrose	9
FIGURE I.8: Formule developpee du Rouge Congo.	10
FIGURE I.9: Formule developpee du Vert de Malachite et du Bleu de Methylene	10
FIGURE I.10 : Repartition de l'Acacia Leucocephala dans le monde [83]	17
FIGURE I.11 : L'arbre d'ACACIA LEUCOCEPHALA	17
FIGURE I.12 : La gousse d'ACACIA LEUCOCEPHALA	18
FIGURE I.13 : Domaines d'existence d'un solute lors de l'adsorption sur un materiau microporeux [19].	21
FIGURE I.14: Classification des isothermes d'adsorption [32].	24
FIGURE II.1 : Formule developpe du BLEU DE METHYLENE	32
FIGURE II.2 : Formule developpe du VERT DE MALACHITE	33
FIGURE II.3 : La Gousse d'ACACIA apres la transformation	33

FIGURE II.4 : Courbe D'etalonnage pour les deux colorant pour differentes longueurs d'ondes	35
FIGURE III.1 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le BLEU DE METHYLENE	39
FIGURE III.2 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le VERT DU MALACHITE.	40
FIGURE III.4 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le BLEU DE METHYLENE	41
FIGURE III.5: Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le VERT DE MALACHITE	41
FIGURE III.6 : Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le BLEU DE METHYLENE	42
FIGURE III.7 : Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le VERT DE MALACHITE	42
FIGURE III.8 : Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le BLEU DE METHYLENE	43
FIGURE III.9 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le VERT DE MALACHITE	44
FIGURE III.10: Cinetiques d'adsorption des colorants pour differents rapports en concentrations initiales.	56
FIGURE III.11 : Isotherme d'adsorption du BLEU DE METHYLENE	64
FIGURE III.12 : Isotherme d'adsorption du VERT DE MALACHITE	64
FIGURES III.13 : Linearisation par le modele de LANGMUIR d'adsorption des deux colorants:	65
FIGURES III.14: Linearisation par le modele de FREUNDLISH d'adsorption des deux colorants	67
FIGURE III.15 : Isotherme modifiee de freundlich pour l'adsorption du melange des deux colorants	69

SOMMAIRE

CHAPITRE I ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

I.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS..... Erreur ! Signet non défini.

I.1.1 Classification des colorants **Erreur ! Signet non défini.**

I.1.2 Toxicité et impact sur l'environnement..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.2 GÉNÉRALITÉ SUR LE MATERIAU Erreur ! Signet non défini.

I.2.1 Introduction **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.2 Matériau **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.3 Domaine d'utilisations..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.3 GENERALITE SUR L'ADSORPTION Erreur ! Signet non défini.

I.3.1. Définition **Erreur ! Signet non défini.**

I.3.2 Description du mécanisme d'adsorption **Erreur ! Signet non défini.**

I.3.3 Facteur influençant l'adsorption..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.3.4 Isotherme d'adsorption..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.3.5 Cinétique d'adsorption **Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE II..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

MATERIELS ET METHODES ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

II.1. MATERIEL Erreur ! Signet non défini.

II.1.1. Introduction..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.1.2. Choix de l'adsorbant **Erreur ! Signet non défini.**

II.1.3. Choix des polluants organiques : **Erreur ! Signet non défini.**

II.2. METHODOLOGIE Erreur ! Signet non défini.

II.2.1 Préparation de l'adsorbant..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.2.2. Méthodologie d'analyse des colorants **Erreur ! Signet non défini.**

II.3. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DE MALACHITE SUR LA GOUSSE D'ACACIA..... Erreur ! Signet non défini.

II.3.1 Méthodologie de protocole expérimental..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.3.2. Optimisation des paramètres de biosorption **Erreur ! Signet non défini.**

II.3.3. Effet de la concentration initiale des colorants..... **Erreur ! Signet non défini.**

II.3.4. Effet de la concentration du biosorbant..... **Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE III ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

RESULTATS ET DISCUSSIONS ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

III.1. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DE MALACHITE SUR LA GOUSSE D'ACACIA..... Erreur ! Signet non défini.

- III.1.1. Optimisation des paramètres de biosorption..... **Erreur ! Signet non défini.**
- III.1.2. Effet de la concentration initiale des colorants **Erreur ! Signet non défini.**
- III.1.3. Effet de la concentration du biosorbant **Erreur ! Signet non défini.**
- III.1.4. Détermination de l'ordre de la réaction **Erreur ! Signet non défini.**

III.2. DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTIONSErreur ! Signet non défini.

- III.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption..... **Erreur ! Signet non défini.**

III.3. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU MELANGE BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE EN SOLUTION SUR LA GOUSSE D'ACACIA (EFFET COMPETITIF)..... Erreur ! Signet non défini.

- III.3.1. Effet de la concentration des colorants **Erreur ! Signet non défini.**
- III.3.2. Détermination de l'ordre de la réaction **Erreur ! Signet non défini.**

CONCLUSION & PERSPECTIVESERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

ANNEXES.....ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

INTRODUCTION

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [1]. L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [2].

Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets d'origine végétale pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces biosorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. À ce titre, nous citons les noyaux de dattes, la pulpe d'olive traitée, le bois, la fougère d'arbres, le kudzu et la fibre des palmiers [3].

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les grains (fibres) des adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide. L'étude des isothermes d'adsorption, d'une part, et la cinétique, d'autre part, permet de contrôler la conception et le dimensionnement des ouvrages assurant l'épuration des eaux usées colorées par adsorption. Le taux de transfert du colorant à partir de la solution jusqu'à l'adsorbant nécessite de savoir la nature de rétention des molécules du colorant : adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de l'adsorbant.

Dans ce travail, nous avons utilisé la gousse d'acacia dans l'élimination d'un colorant textile basique et un colorant neutre: le bleu de méthylène et le vert de malachite. Nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier les équilibre relatif à la cinétique de l'adsorption pour prévoir le mode de fixation.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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 chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

I.1.1 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1.1.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

a) Les colorants azoïques

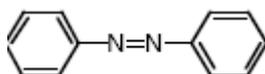


Figure I.1 : Colorant azoïque

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6,7]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [7]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux

procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation [5].

b) Les colorants triphénylméthanés

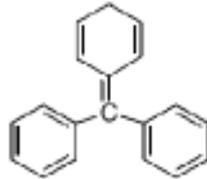


Figure I.2 : Colorant triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

c) Les colorants indigoïdes

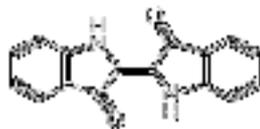


Figure I.3 : Colorant indigoïde

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme

additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [8-10].

d) Les colorants xanthènes

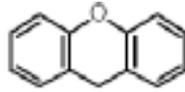


Figure I.4 : Colorant canthène

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [4, 5].

e) Les colorants anthraquinoniques

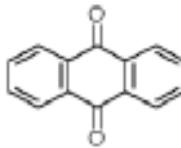


Figure I.5 : Colorant anthraquinonique

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

f) Les phtalocyanines

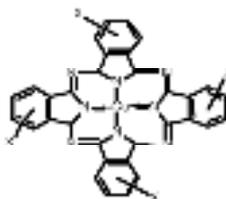


Figure I.6 : Colorant phtalocynines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

g) Les colorants nitrés et nitrosés

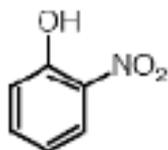


Figure I.7 : Colorant nitré et nitrosé

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

1.1.1.2 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (Tableau I.1), qui détermine le type de la liaison colorant- substrat. On cite :

a) Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtes (NaSO₃⁻) ou carboxylates (NaCOO⁻). La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. Ils appartiennent, en outre, aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques.

Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme exemple de ce type de colorant on trouve le rouge congo :

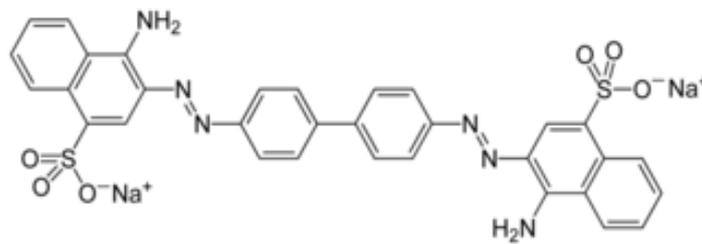


Figure I.8: Formule développée du rouge congo.

b) Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino (-NH₂) ou imino (=NH), 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.

Ces colorants sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le bleu de méthylène et le vert de malachite :

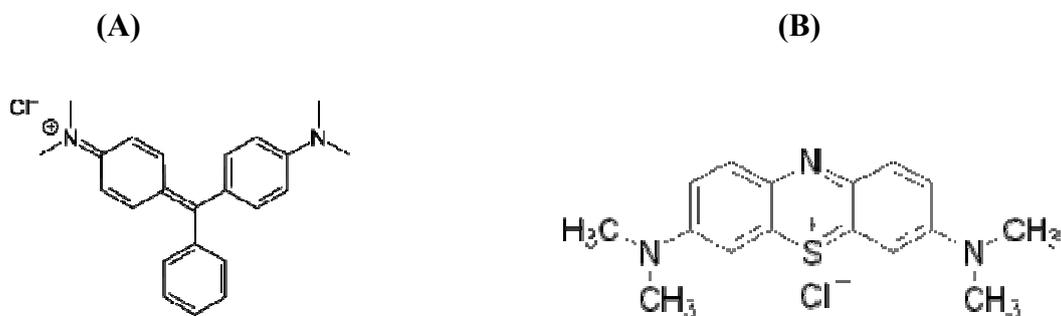


Figure I.9: Formule développée du vert de malachite et du bleu de méthylène

(A) Vert de malachite

(B) Bleu de méthylène

Il existe d'autres types différents de cette classification pouvant être classés et regroupés dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Différentes classes tinctoriaux de colorants.

Classe	Application
Colorants de cuve	Cellulose
Colorants à complexe métallique	Cellulose, Cotton
Colorants réactifs	Cotton
Colorants développés ou azoïques insolubles	Cotton
Colorants directs	Cotton
Colorants dispersés	polyester

I.1.2 Toxicité et impact sur l'environnement

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans la nature au cours des différentes étapes d'application et de confection [4].

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible.

I.1.2.1. Toxicité

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants cationiques ou basiques [5].

La toxicité des colorants n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, 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 basique [13]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [6,14-17].

Selon l'EPA [18], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant cationique dans l'eau potable.

1.1.2.2. Danger environnemental

a) Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

b) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [50] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales. Willmott et al. [51] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5 10⁻⁶ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

d) La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [3]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

e) Bio-accumulation

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

1.1.3.1 Actions curatives : Traitement des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [58] et Kurbus et al. [59] se divisent en trois types : Biologique ; Physique ; Chimique.

1.1.3.1.1 Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement

en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

I.1.3.1.2 Méthodes physiques

a) Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [66].

b) Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [67-69]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [70], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [69] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

c) Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension

sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [58,71]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.1.3.1.3 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- (i) le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- (ii) en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [72].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [73]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [74] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [53].

I.2 GÉNÉRALITÉ SUR LE MATERIAU

I.2.1 Introduction

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires, ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques qui sont très toxiques, l'adsorption est le procédé le plus utilisé pour l'élimination des colorants dans le domaine de traitement des eaux.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène et du vert de malachite sur un déchet d'origine végétal, la gousse d'*Acacia Leucocephala* de la région de d'Alger (Algérie), qui a été utilisé à l'état brut (sans traitement préalable).

I.2.2 Matériau

Les acacias sont des plantes ligneuses essentiellement épineuses, relevant du genre *Acacia*, de la famille des mimosacées et de la super famille des légumineuses. Cette famille appartient à l'ordre des Fabales. Environ 1500 espèces d'*Acacias* sont dénombrées dans le monde. En Afrique, environ 25 espèces d'*Acacia* se présentant sous forme d'arbres, d'arbustes, d'arbrisseaux et de lianes [80].

Dans ce travail, on a utilisé l'espèce *Accacia Leucocephala*, c'est un arbuste tropical au port étalé pouvant atteindre environ 4 mètres de hauteur. Il supporte tout type de sol, apprécie le soleil et est parfaitement adapté à la sécheresse.

Son écorce est lisse, brun grisâtre, avec de nombreuses petites taches. Les jeunes tiges vertes sont en général densément couvertes de poils de couleur grisâtre.

L'*Accacia Leucocephala* a un feuillage persistant de couleur vert. Les feuilles sont alternes pétiolées et bipennées. Elles sont composées de paires de folioles (5 - 10) ayant une quinzaine de paires de foliolules linéaires [80, 81].

Les fleurs sont des glomérules axillaires blanc crème de 2 cm de diamètre. Elles ressemblent à des pompons lorsqu'elles sont ouvertes. Les glomérules sont composés de petites

fleurs à cinq petits sépales, de cinq petits pétales et de dix étamines de couleur jaune pâle ou blanchâtre.

Les fruits sont de longues gousses plates au bout pointu de 10 à 15 cm, vertes translucides virant au brun à maturité qui laissent voir par transparence des petites graines. Ces fruits poussent chaque saison de l'année.

Une gousse contient entre 10 à 25 graines dures, aplaties, de forme ovale [80, 81].

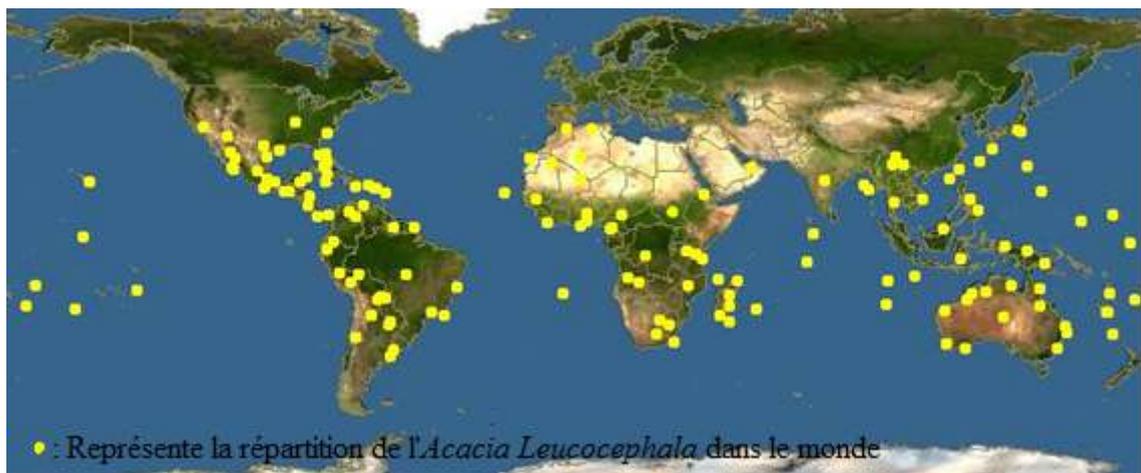


Figure I.10 : Répartition de l'acacia *Leucocephala* dans le monde [83]



Figure I.11 : L'arbre d'acacia *Leucocephala*



Figure I.12 : La gousse d'acacia *Leucocephala*

I.2.3 Domaine d'utilisations

C'est une espèce qui fournit un excellent bois de feu et de carbonisation, avec un pouvoir calorifique élevé. Elle fixe et enrichit le sol en azote. Elle est particulièrement intéressante pour les reboisements et la fixation des dunes dans les zones plus ou moins stabilisées mécaniquement et protégées. On l'utilise pour la fabrication de clôtures et dans la construction (perches). C'est une bonne espèce fourragère, dont les feuilles et les gousses sont très appréciées par les animaux domestiques et sauvages. Elle est également utilisée en médecine traditionnelle (comme vermifuge ou contre les maladies de peau, après traitement des feuilles et de l'écorce, qui contiennent du tanin) [82].

I.3 GENERALITE SUR L'ADSORPTION

I.3.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [13, 14].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [15, 16].

I.3.1.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs forces de nature chimique, responsables des liaisons qui peuvent avoir lieu entre les atomes superficiels du solide et les atomes ou molécules adsorbés. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- Soit une liaison purement ionique, dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- Soit une liaison covalente [17].

La chimisorption est généralement lente et irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [18]. Ce phénomène est caractérisé principalement par des énergies d'interaction élevées conduisant à des chaleurs d'adsorption, relativement élevées, sont comprise entre 20 et 80 K cal/ mol D'après WEBER [19].

Comme la plupart des réactions chimiques, la chimisorption est, en général, associée à une énergie d'activation. Par suite de la formation d'un lien chimique entre la molécule

d'adsorbat et un site spécifique sur la surface, l'adsorbat n'est plus libre de migrer sur la surface. Ceci permet de déterminer le nombre de sites actifs à la surface d'un catalyseur.

1.3.1.2 Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique est définie comme étant la condensation de molécules adsorbées à la surface d'un solide (adsorption à multicouches), favorisé par un abaissement de température.

La physisorption, réversible, offre des caractéristiques intéressantes pour déterminer la surface spécifique:

- Elle s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structural en surface.
- L'équilibre d'adsorption physique est rapidement atteint puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation. Cependant en présence d'adsorbant microporeux ce phénomène peut se prolonger sur des temps long en raison de la diffusion dans des pores de dimensions voisines du diamètre des molécules adsorbées, c'est-à-dire la diffusion peut limiter la vitesse d'adsorption.
- La physisorption étant entièrement réversible, l'étude de l'adsorption et de la désorption à la fois est possible.
- Les molécules ainsi adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface. Pour cette raison, on peut calculer la surface plutôt que le nombre de sites [20].
- Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine ou forces de Van der Waals [21-22].

L'adsorption physique est donc un phénomène non spécifique mettant en jeu des énergies, généralement inférieures à 20 KJ.mol⁻¹g [23].

I.3.2 Description du mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être décrit principalement en quatre étapes. La figure I.13 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.

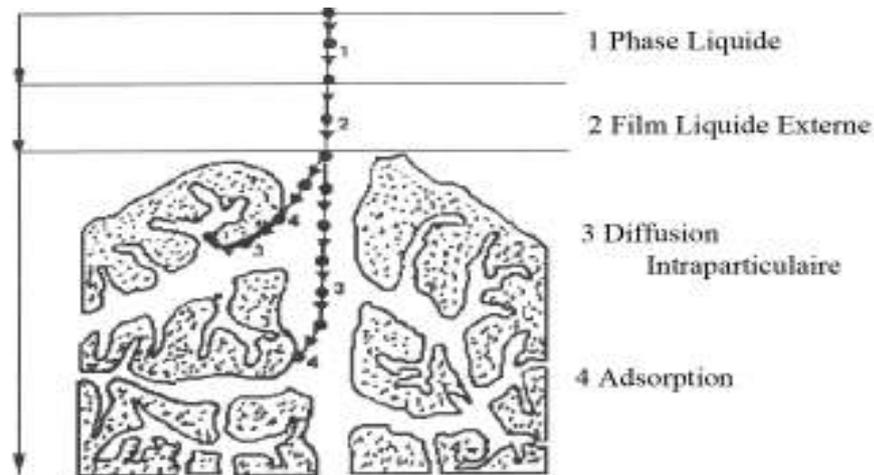


Figure I.13 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [19].

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

- 1)- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.3.3 Facteur influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant.

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [24]. Il s'agit des paramètres suivants :

I.2.3.1. Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbées

D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) Solubilité

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue.

c) pKa

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [25, 26, 27].

d) Polarité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Puisque les forces de Van der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des

groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. En général un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire.

1.3.3.2. Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Par conséquent, seuls les matériaux possédant une surface étendue constituée de bons adsorbants, ce sont par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé) [28].

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [29].

I.3.4 Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

1.3.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

BRUNAUER, EMMETT et TELLER [30,31] ont classés les isothermes d'adsorption en cinq types Figure I.14 :

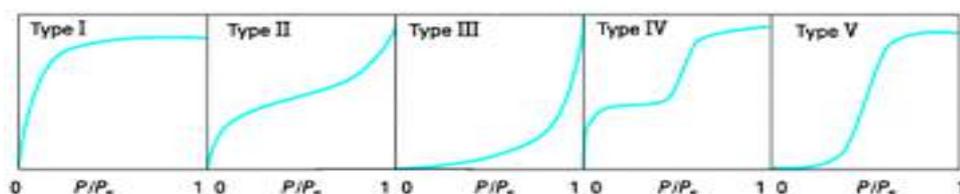


Figure I.14: Classification des isothermes d'adsorption [32].

P: Pression partielle de l'adsorbat en phase fluide.

P_s : Pression partielle de l'adsorbat en phase fluide à saturation.

a) Isotherme de type I

Dite aussi isotherme de Langmuir, ce type d'isotherme est relatif à la formation d'une couche monomoléculaire (le solide est saturé par l'adsorption d'une monocouche.) adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou un solide microporeux de diamètre inférieur à 25 Å°.

Dans le cas de la physisorption, ces isothermes se rencontrent avec des poudres microporeuses dont la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat. En chimisorption, une seule couche peut être liée à la surface, donc la chimisorption montre toujours un profil de type I.

b) Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée ; elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores supérieurs à 500 Å°. Elle correspond en général à l'adsorption multicouche. Le point d'inflexion de l'isotherme arrive près du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes de type I et III.

c) Isotherme de type III

Relativement rare, cette isotherme indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

d) Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å°. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces dernières (condensation

capillaire). Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

e) Isotherme de type V

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement formé. Elle traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importante, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

1.3.4.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption [33, 34, 35]. 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 :

a) Modèle de Langmuir

Modèle théorique proposé en 1918, l'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [36] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Le modèle est défini par la relation suivante [37] :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KCe}{1+KCe} \quad (I.1)$$

Avec :

Q : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

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

C_e : Concentration résiduelle de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

K : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (L.mg^{-1}).

La transformation linéaire de ce modèle a pour équation [38]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K \cdot Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{I. 2})$$

En portant $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ on obtient une droite de pente $(1/K \cdot Q_m)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/Q_m)$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Ce modèle est le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

b) Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution ; elle ne repose sur aucune base théorique. Ce modèle est strictement empirique, permet la représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre, il se présente sous la forme [39]:

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{I. 3})$$

K (L.g^{-1}) et n sont associés respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité du système.

La linéarisation permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [40].

$$\text{Ln } Q = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n_f} \text{Ln } C_e \quad (\text{I. 4})$$

En traçant $(\ln Q_e)$ en fonction de $(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln K)$, d'où on tire les constantes de Freundlich K et n .

I.3.5 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption pourrait décrire le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) où elle fait intervenir les étapes suivantes:

- La diffusion des molécules du substrat de la phase liquide externe à la phase liquide liée au support.
- Le transfert des molécules du substrat à travers le film liquide, vers la surface de l'adsorbant.
- La diffusion du substrat vers les sites du support est sous l'influence du gradient de la concentration.
- L'adsorption proprement dite.

I.3.5.1. Réaction d'adsorption

La dernière étape est la réaction d'adsorption ; elle implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide.

Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistances externe et interne opposées au transfert). Par ailleurs elle est régie par la concentration de la solution, la quantité et les caractéristiques (porosité et surface spécifique) de l'adsorbant et le nombre de sites actifs disponibles.

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

a) Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren [40] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.5)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , on obtient la forme linéaire :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (I.6)$$

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t donne la droite avec la pente égale à $\frac{k_1}{2,303}$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$.

b) Le pseudo-deuxième ordre exprimé par l'équation [41,42]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.7)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.8)$$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t

Avec :

q_e : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_t : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg.g^{-1}).

k_1, k_2 : Constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}) et pseudo-deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1. MATERIEL

II.1.1. Introduction

L'efficacité de l'adsorption pour éliminer les colorants des rejets textiles dépend toujours de la qualité du matériau utilisé et de la méthode d'analyse suivie. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est disponible et peu coûteux. Or malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes. Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants [3,10].

II.1.2. Choix de l'adsorbant

Pour notre part, nous nous sommes intéressés au déchet végétal (gousse d'*acacia Leucocephala*), matériau très abondant et non couteux, pour éliminer deux colorants largement utilisés dans l'industrie de textile.

II.1.3. Choix des polluants organiques :

Pour évaluer l'efficacité de notre adsorbant dans le traitement des eaux usées industrielles, deux colorants basiques ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du bleu méthylène (BM) et du vert de malachite (VM).

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice Ci 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$.

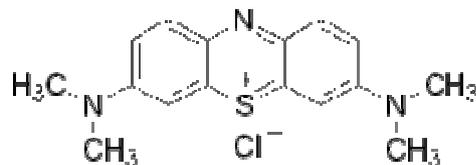


Figure II.1 : Formule développée du bleu de méthylène

Le 2^{ème} colorant est le vert de malachite ou bien le chlorure de diamidotriphénylcarbinol et est basique. C'est un triphénylméthane du groupe des rosanilines ; ces colorants n'existent qu'à l'état de sels, car leurs bases (carbinols) sont incolores. C'est un colorant nucléaire, de par son caractère basique, puissant et régressif. Il est parfois appelé vert d'éthyle. Sa formule est $C_{23}H_{25}ClN_2$. Et sa masse molaire est de 420 g.mol^{-1} .

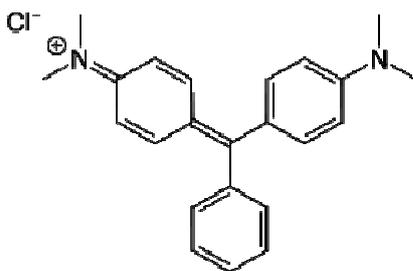


Figure II.2 : Formule développée du vert de malachite

II.2. METHODOLOGIE

II.2.1 Préparation de l'adsorbant

Le matériau utilisé dans cette étude n'a subi aucun traitement, Les gousses d'acacia ont été collectées dans la région d'Alger(Algérie) en moi de mars (au printemps). Ils ont été lavées, séchées, triées et broyées afin d'obtenir un matériau homogène prêt à l'utiliser dans l'étude de la cinétique de l'adsorption.



Figure II.3 : La gousse d'acacia après la transformation

II.2.2. Méthodologie d'analyse des colorants

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad (\text{II.1})$$

Avec:

A : Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible (analytic-jena SPECORD 210). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont : 665.1 et 624.5 nm, respectivement pour le bleu de méthylène et le vert de malachite. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions de concentrations en colorant allant de 0 à 100 mg/l qui ont été diluées par la suite 10 fois pour vérifier la loi de Beer-Lambert. Les courbes d'étalonnage des deux colorants sont montrées sur la figure II.4.

La concentration de chacun des polluants dans le cas du mélange des deux colorants est déterminé par les formules suivantes [84]:

$$C_1 = \frac{(\epsilon_2^2.A^1 - \epsilon_2^1.A^2)}{(\epsilon_1^1.\epsilon_2^2 - \epsilon_2^1.\epsilon_1^2).l} \quad (\text{II.2})$$

$$C_2 = \frac{(\epsilon_1^1.A^2 - \epsilon_1^2.A^1)}{(\epsilon_1^1.\epsilon_2^2 - \epsilon_2^1.\epsilon_1^2).l} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- C_1 : Concentration du colorant (1) dans le mélange.

- C_2 : Concentration du colorant (2) dans le mélange.

- A^1 : Absorbance de la solution mélange mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (1).

- A^2 : Absorbance de la solution mélange mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (2).

- ϵ_1^1 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (1) à son maximum d'absorption.

- ϵ_1^2 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (1) au maximum d'absorption du colorant (2).

- ϵ_2^2 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (2) à son maximum d'absorption.

- ϵ_2^1 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (2) au maximum d'absorption du colorant (1).

- l : Epaisseur de la cuve d'analyse (1cm).

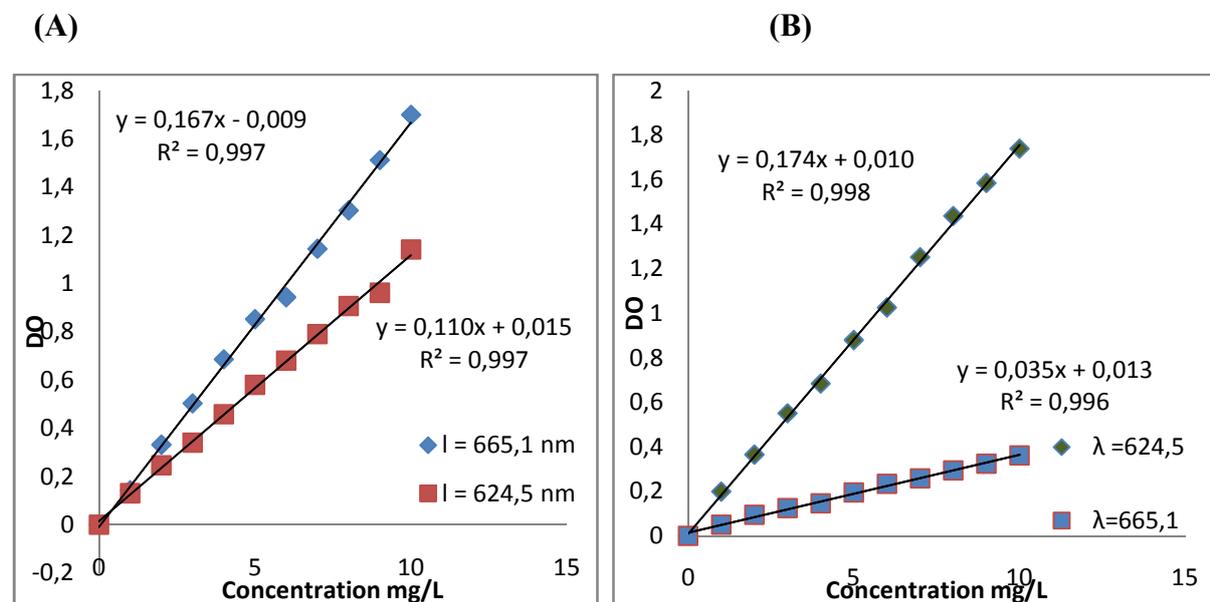


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage pour les deux colorants pour différentes longueurs d'ondes

(A) : Bleu de méthylène pour $\lambda=665.1$ et 624.5 nm

(B) : Vert de malachite pour $\lambda=624.5$ et 665.1 nm

II.3. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DE MALACHITE SUR LA GOUSSE D'ACACIA

II.3.1 Méthodologie de protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été menés en mode batch selon le protocole expérimental suivant :

100 mL de solution aqueuse de colorant sont mis en contact avec le matériau choisi. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique (STUART) selon des conditions opératoires choisies à savoir vitesse d'agitation, pH initial de la solution et concentration du colorant et du matériau pendant un temps t puis centrifugé. Le surnageant est récupéré et analysé par spectrophotomètre UV-Visible.

La capacité d'adsorption du matériau et le pourcentage d'adsorption sont calculés à l'aide des relations suivantes :

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{C_{ads}} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Pourcentage d'adsorption} = 100 \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (\text{II.5})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle de la solution au temps t (mg/L).

C_{ads} : Concentration (Suspension) de l'adsorbant (g/L).

II.3.2. Optimisation des paramètres de biosorption

II.3.2.1. Optimisation la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la biosorption des polluants sur l'acacia a été réalisée en faisant varier la vitesse d'agitation.

Afin d'optimiser la vitesse d'agitation de chaque polluant, on a varié la vitesse d'agitation de 100 à 400 tr.min^{-1} , en maintenant la concentration des colorants (bleu de méthylène et vert de malachite) et le biosorbant à 50 mg.L^{-1} et à 1 g.L^{-1} , respectivement.

Le pH initial de la solution est maintenu constant à 8,2 pour le bleu de méthylène et à 5,2 pour le vert de malachite.

II.3.2.2. Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur la biosorption des colorants sur les gousses d'acacia a été menée en utilisant des solutions du bleu de méthylène et de vert malachite (50 mg.L^{-1}).

En maintenant constant la vitesse d'agitation (300 tr.min^{-1}) et la concentration du biosorbant (1 g.L^{-1}), nous avons fait varier le pH initial de la solution de 1,8 à 8,2.

II.3.3. Effet de la concentration initiale des colorants

Dans le but de déterminer l'effet de la concentration initiale et la capacité de rétention du biosorbant, nous avons fait varier la concentration des colorants de 10 à 50 mg.L^{-1} en maintenant constant la vitesse d'agitation (300 tr/min), le pH initial de la solution (8,2) et la concentration du matériau (1 g.L^{-1}).

II.3.4. Effet de la concentration du biosorbant

Afin de déterminer la masse du matériau, nous avons fait varier la concentration initiale du matériau de $0,5$ à 3 g.L^{-1} , en maintenant les concentrations des colorants constantes (50 mg.L^{-1}), le pH initial de la solution (8,2) et la vitesse d'agitation (300 tr. min^{-1}) ont été maintenus constants.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DE MALACHITE SUR LA GOUSSE D'ACACIA

Dans ce chapitre, nous avons commencé notre étude par une optimisation des paramètres opératoires de biosorption tel que la vitesse d'agitation et le pH. Ensuite, nous avons étudié le phénomène de biosorption en suivant l'influence de concentration initiale des polluants ainsi que la masse du biosorbant. Enfin, nous avons étudié l'effet de la compétition du bleu de méthylène et du vert de malachite sur la gousse d'accacia.

III.1.1. Optimisation des paramètres de biosorption

III.1.1.1. Optimisation la vitesse d'agitation

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

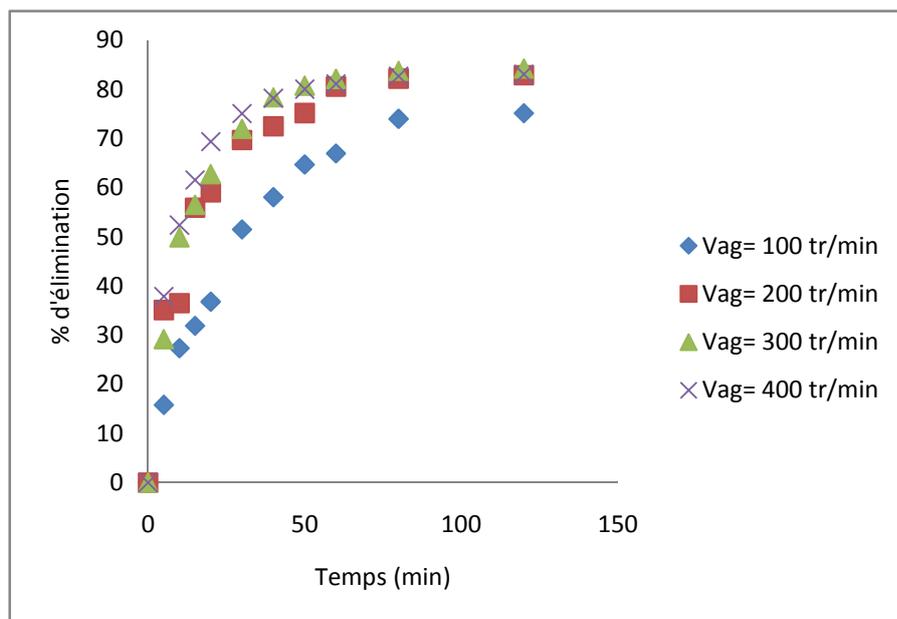


Figure III.1 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

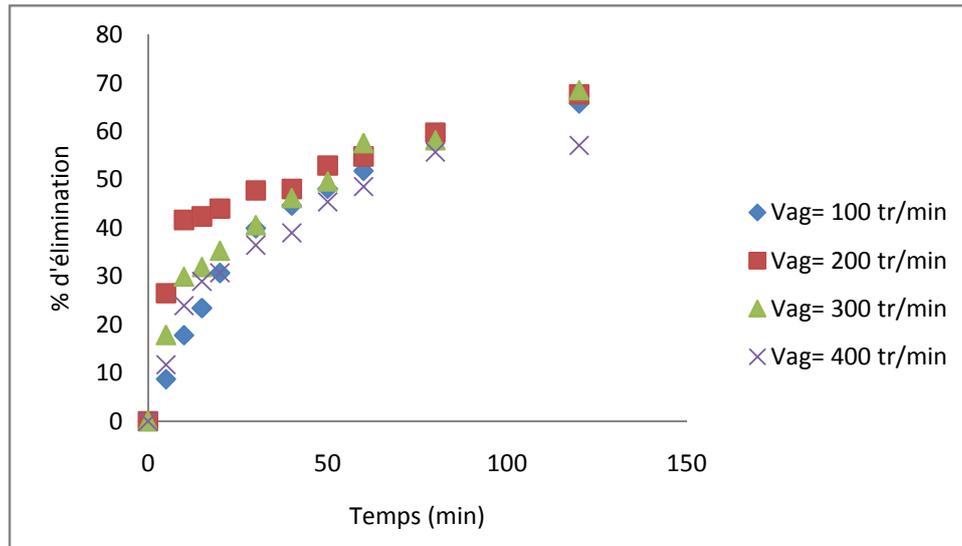


Figure III.2 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite.

L'examen des courbes montre clairement que le rendement de biosorption, sur l'acacia croît au fur et à mesure que le temps de contact augmente, jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre biosorbant-biosorbat, où à la saturation du biosorbant.

Nous observons que l'équilibre est atteint au bout de 60 à 80 minutes. Les rendements maximum d'élimination sont égaux à 85% et 69 %, pour le bleu de méthylène et le vert de malachite, respectivement. Ces résultats montrent que les deux colorants ne présentent pas la même affinité vis-à-vis du solide biosorbant utilisé. Ceci peut s'expliquer par la différence existante dans les structures chimiques des deux colorants, leurs solubilités et polarités.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination des colorants augmente avec l'accroissement de la vitesse d'agitation jusqu'à atteindre une vitesse d'agitation de 300 tr / min, au-delà de cette vitesse le taux d'élimination des colorants diminue.

III.1.1.2. Influence du pH

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures suivantes.

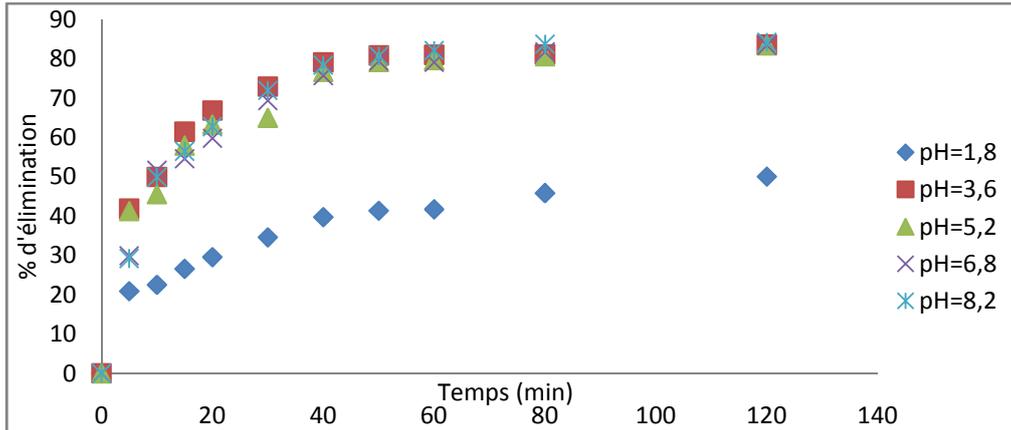


Figure III.3 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

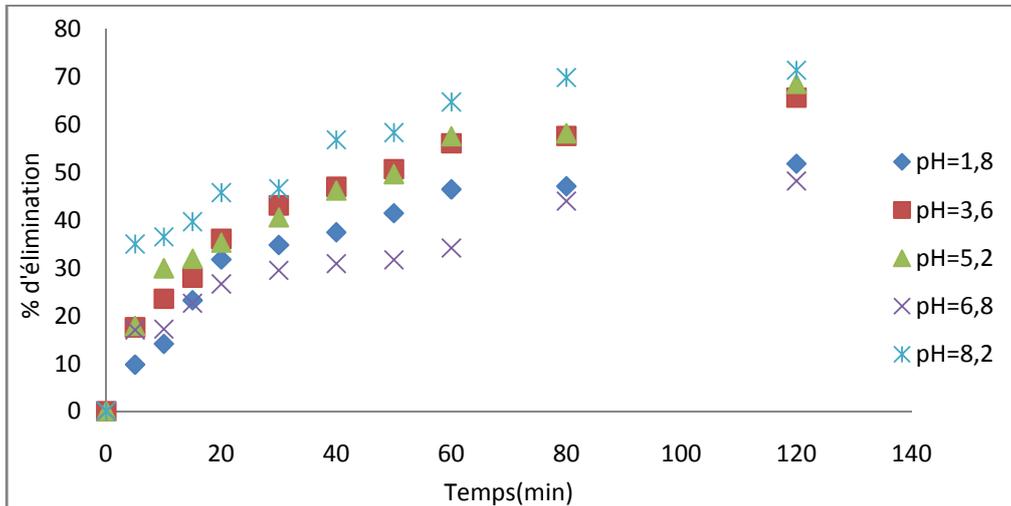


Figure III.4: Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite

L'analyse des figures montrent que la quantité du bleu de méthylène et du vert de malachite éliminée par la gousse d'acacia augmente avec l'accroissement du pH initial de la solution.

Ce comportement est attribué aux cations H^+ qui font baisser le pH et entraîne la neutralisation de la charge négative de l'acacia au niveau des bords, ce qui défavorise la biosorption des colorants cationique en milieu très acide. Par ailleurs, quand le pH augmente, il y a une diminution des cations H^+ , donc la charge de la gousse d'acacia est négative, ce qui favorise la biosorption des colorants.

III.1.2. Effet de la concentration initiale des colorants

Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures suivantes.

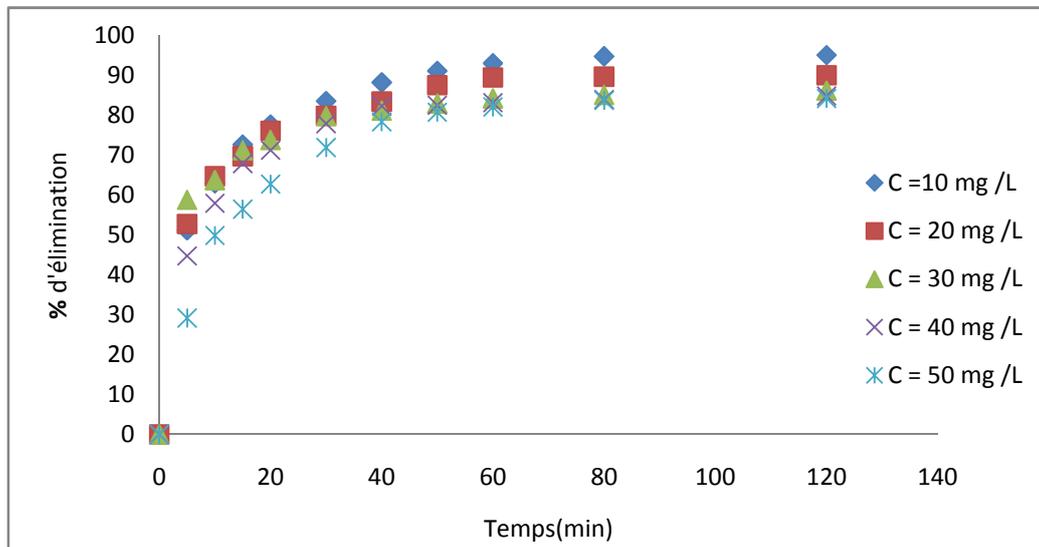


Figure III.5 : Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

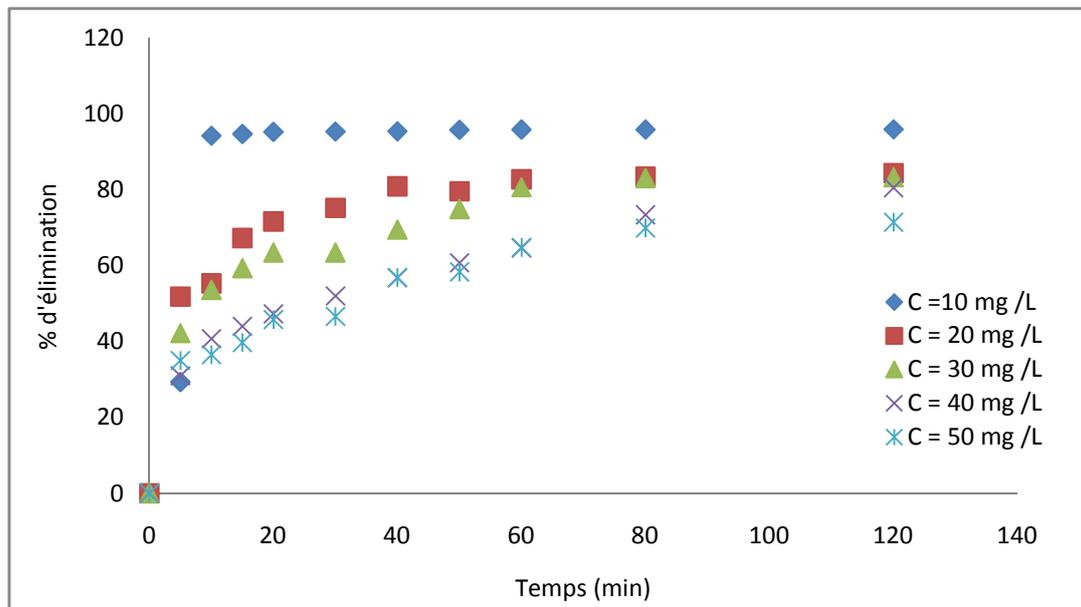


Figure III.6 : Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite

L'examen de ces courbes montre que le pourcentage de biosorption des colorants dépend étroitement de la concentration initiale du colorant, il diminue avec la hausse de la concentration initiale des colorants, par contre, un comportement inverse est observé avec les quantités biosorbées. Ceci est justifié par le fait que l'augmentation de la concentration initiale pourrait induire une élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration et donc entraîner une augmentation de la diffusion des molécules du biosorbat dans la surface des supports.

III.1.3. Effet de la concentration du biosorbant

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures suivantes.

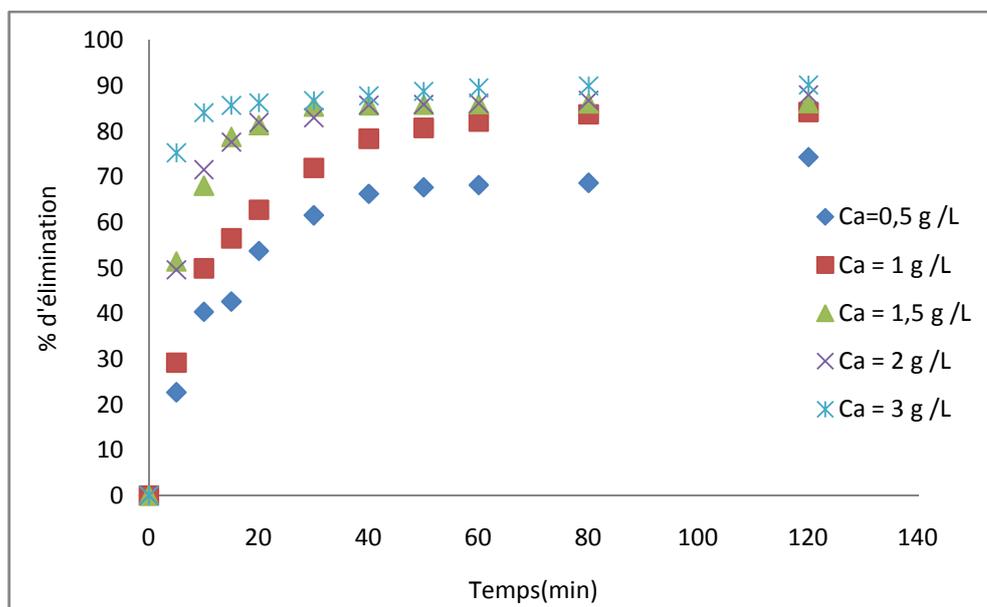


Figure III.7 : Variation de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

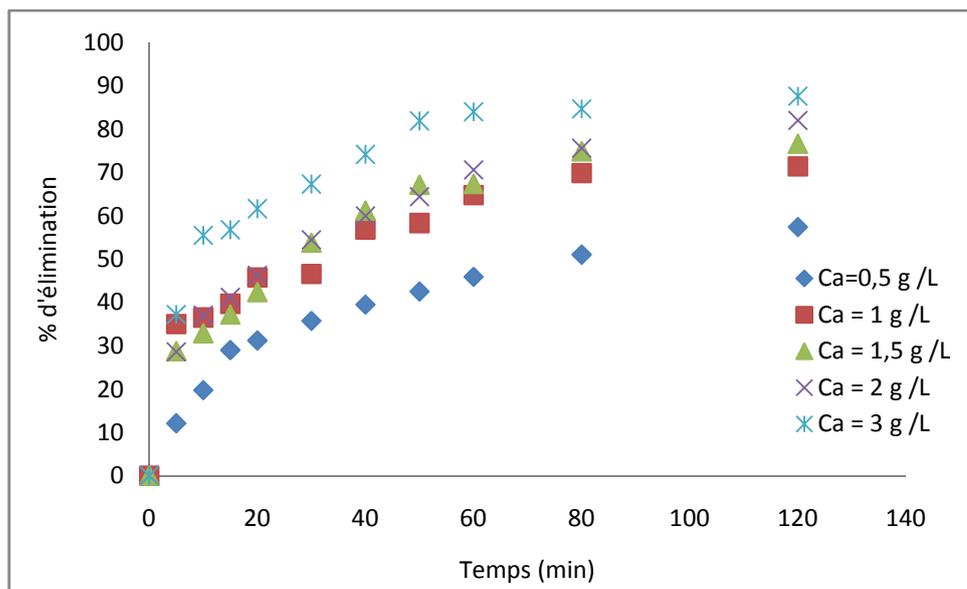


Figure III.8 : Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite

D'après les résultats obtenus l'augmentation de la concentration de l'adsorbant engendre une amélioration de la quantité des colorants a éliminé. Le pourcentage de biosorption à l'équilibre croît de 74 à 90 % en augmentant la concentration du matériau de 0,5 à 3 g.L⁻¹, en utilisant le bleu de méthylène. Par contre, en utilisant le vert de malachite le pourcentage de biosorption croit de 57 à 87 %.

Conclusion

Au cours de cette étude, on a pu montrer que :

- L'équilibre de l'adsorption est atteint au bout de 60 à 80 minutes et que les rendements maximums d'élimination sont à 85% et 69% pour le bleu de méthylène et le vert de malachite, respectivement.

- Le taux d'élimination des deux colorants augmente proportionnellement avec le pH, donc le milieu basique favorise la biosorption.

III.1.4. Détermination de l'ordre de la réaction

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape de biosorption proprement dite. De ce fait, on a retenus dans cette étude, les lois cinétiques du

pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre. L'application de ces deux modèles nous a permis de tracer les figures (Annexe I).

Les valeurs des constantes de vitesse de biosorption et la quantité biosorbées à l'équilibre sont déterminées à partir des droites représentant $\text{Log}(q_e - q_t)$ et t/q_t en fonction de t (figure annexe I, II) sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Constantes cinétiques de biosorption du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du Pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

			<i>Pseudo premier ordre</i>				<i>Pseudo deuxième ordre</i>		
Paramètres	colorants	valeurs	q_e (exp) (mg/g)	$K_1 \times 10^2$ (min^{-1})	q_e (théo) (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^3$ (g.min/mg)	q_e (théo) (mg/g)	R^2
Vitesse d'agitation (tr/min)	Bleu de méthylène	100	38,802	4,606	45,3941	0,948	0,756	50	0,992
		200	42,186	5,527	38,7257	0,975	2,004	47,619	0,996
		300	46,900	6,218	41,5910	0,996	2,161	52,631	0,998
		400	46,912	5,987	33,9625	0,987	3,448	50	0,999
	Vert de malachite	100	31,674	2,0727	20,9893	0,878	0,55	43,478	0,994
		200	33,395	2,0727	20,9893	0,878	2,20	35,714	0,983
		300	36,469	2,3030	29,5120	0,953	1,06	41,666	0,981
		400	26,765	3,6848	28,0543	0,913	1,30	32,258	0,989
pH	Bleu de méthylène	1,8	30,379	2,763	22,699	0,966	1,199	33,333	0,992
		3,6	51,680	4,606	29,785	0,898	2,918	55,555	0,999
		5,2	46,485	4,145	30,549	0,935	2,161	52,631	0,998
		6,8	43,545	4,606	32,137	0,973	2,345	47,619	0,998

	Vert de malachite	8,2	46,900	6,218	41,591	0,996	2,161	52,631	0,998
		1,8	26,362	2,994	23,768	0,966	1,079	33,333	0,987
		3,6	30,833	2,533	25,823	0,974	1,149	37,037	0,993
		5,2	36,469	2,303	29,512	0,953	1,062	41,667	0,981
		6,8	21,959	2,303	18,450	0,883	1,713	25,000	0,951
		8,2	36,696	3,915	31,989	0,928	1,709	41,667	0,987
Concentration du matériau (g/L)	Bleu de méthylène	0,5	75,307	3,224	49,431	0,880	1,08	83,333	0,997
		1	46,900	6,218	41,591	0,996	2,16	52,632	0,998
		1,5	28,545	9,673	13,427	0,952	16,75	29,412	0,999
		2	22,194	4,836	7,780	0,833	16,54	22,727	0,999
		3	15,447	5,988	3,741	0,872	58,51	15,625	1,000
	Vert de malachite	0,5	54,553	2,303	46,238	0,979	0,584	66,667	0,992
		1	36,696	3,915	31,989	0,928	1,709	41,667	0,987
		1,5	24,828	4,145	23,933	0,960	2,038	28,572	0,991
		2	19,961	2,7636	16,255	0,984	2,444	22,727	0,991
		3	13,575	4,145	9,750	0,956	7,374	14,706	0,997
Concentration du colorant	Bleu de méthylène	10	8,061	6,2181	6.137	0,977	2,169	8,5470	0,999
		20	18,859	6,6787	13.182	0,966	1,096	20,000	0,999
		30	27,830	4,8363	12.705	0,939	0,955	29,411	0,999
		40	34,521	5,5272	19.010	0,942	0,597	37,037	0,999
		50	46,900	6,2181	41.591	0,996	0,216	52,631	0,998

Vert de malachite	10	9,015	8,751	1,400	0,764	35,112	9,4339	0,991
	20	17,862	5,066	9,840	0,945	11,607	18.868	0,999
	30	24,811	5,988	23,823	0,889	4,518	27.027	0,996
	40	31,344	2,303	23,550	0,947	1,763	34.482	0,981
	50	36,696	3,915	31,989	0,928	1,709	41.666	0,987

L'examen des Figures (annexe I, II) et du Tableau III.1 montrent que la réaction de biosorption n'est pas du premier ordre car les valeurs du coefficient de régression R^2 obtenus varie de 0,774 à 0,996.

Aussi, la constante de vitesse est de l'ordre de 10^{-2} , ces résultats sont en bonne accords avec les résultats des travaux de recherche (tableau III.2) de Reffas et al (2010) et Benredjal et al (2012) [85].

Nous remarquons que la constante de vitesse K_1 est plus ou moins constante en étudiant l'effet de la vitesse d'agitation et le pH, sauf pour le bleu de méthylène. Avec l'évolution de la concentration du colorant et du biosorbant, la constante de vitesse K_1 augmente puis elle diminue et elle diminue, respectivement.

Le tableau III.1 montre que l'application du modèle du pseudo second ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction de biosorption par rapport au modèle du pseudo premier ordre. La réaction de biosorption du système étudié est donc du pseudo second ordre avec un R^2 supérieur à 0,98.

Aussi, la constante de vitesse est de l'ordre de 10^{-3} , ces résultats sont en bonne accords avec les résultats des travaux de recherche (tableau III.3) de Ferguane (2009) [87], Reffas et al (2010) [85] Boumaza (2011) [86] et Benredjal et al (2012) [88] sur le charbon actif.

Ainsi que pour les valeurs des quantités de colorant adsorbées à l'équilibre expérimentales qu'elles sont en bonne accords avec les valeurs théoriques. On remarque que les valeurs q_e (théo) et q_e (exp) sont plus proches dans le modèle du pseudo second ordre par rapport au modèle du pseudo premier ordre de la cinétique de la réaction de biosorption.

Tableau III.2 : Paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo premier ordre par différents auteurs.

Colorant	Concentration du colorant (mg/L)	$K_1 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	Concentration du matériau (g/L)	$K_1 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	<i>Auteurs</i>
Orange méthyle	35	7,01	0,294	0,1	4,57	0,826	Benredjal et al (2012)
	50	8,46	0,129	0,2	7,22	0,899	
	65	7,22	0,665	0,3	6,48	0,482	
	80	6,78	0,103	0,4	6,99	0,343	
	-	-	-	0,5	6,78	0,103	
Rouge nylosan	-			0,3	5,9	0,878	Reffas et al (2010)
				0,6	4,7	0,96	
				1,2	0,9	0,966	
				1,8	1,9	0,975	

Tableau III.3 : Paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse d'adsorption du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre par différents auteurs.

Colorant	Concentration du colorant (mg/L)	$K_2 10^{-3}$ (min^{-1})	R^2	Concentration du matériau (g/L)	$K_2 10^{-3}$ (min^{-1})	R^2	<i>Auteurs</i>
Orange méthyle	35	32,67	0,981	0,1	0,4	0,998	Benredjal et al (2012)
	50	20,00	0,996	0,2	0,9		
	65	9,80	0,975	0,3	2,25		

	80	9,00	0,993	0,4	6,25		
	-	-	-	0,5	9,00		
Rouge nylosan	-			0,3	2,0	0,978	Reffas et al (2010)
				0,6	5,0	0,96	
				1,2	1,0	0,956	
				1,8	0,4	0,995	
Bleu maxilon	11	3,883	0,999	2,5	5,831	0,99	Ferguane (2009)
	28	5,385		5	3,956		
	50	5,094		10	4,593		
	105	2,293		20	22,171		
Rouge basique 46	75	6,608	0,999	0,25	1,086	0,999	Boumaza (2011)
	100	4,092		0,5	2,598		
	125	3,146		0,75	3,17		
	150	2,95		1	4,089		
	175	4,287		1,25	5,144		
	200	4,364		2	8,29		

III.2. DETERMINATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTIONS

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par l'adsorbant. Les courbes des isothermes d'adsorption sont présentées par les figures III.9, III.10 :

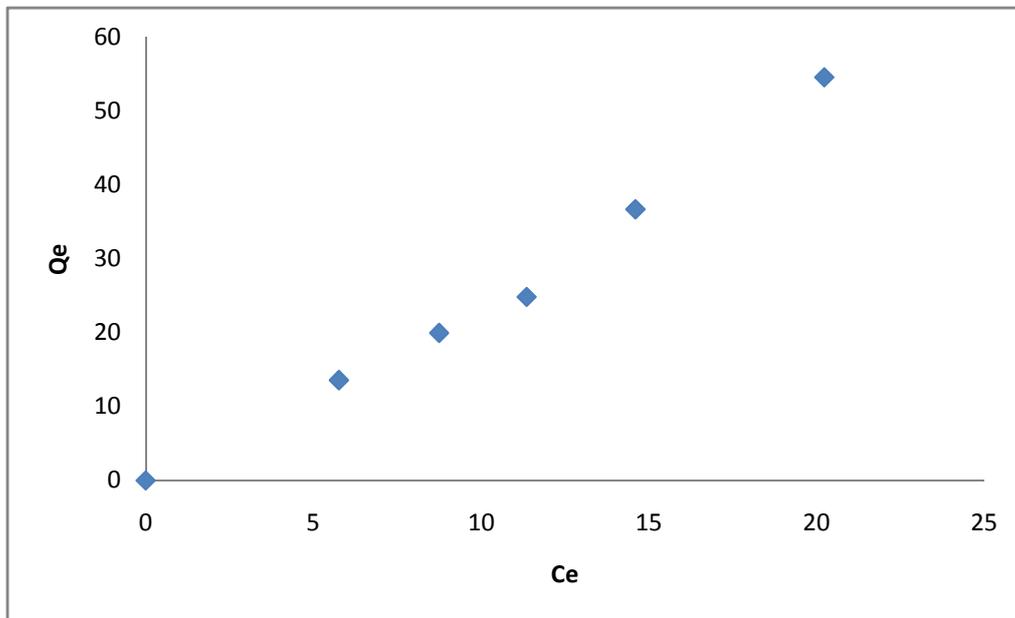


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

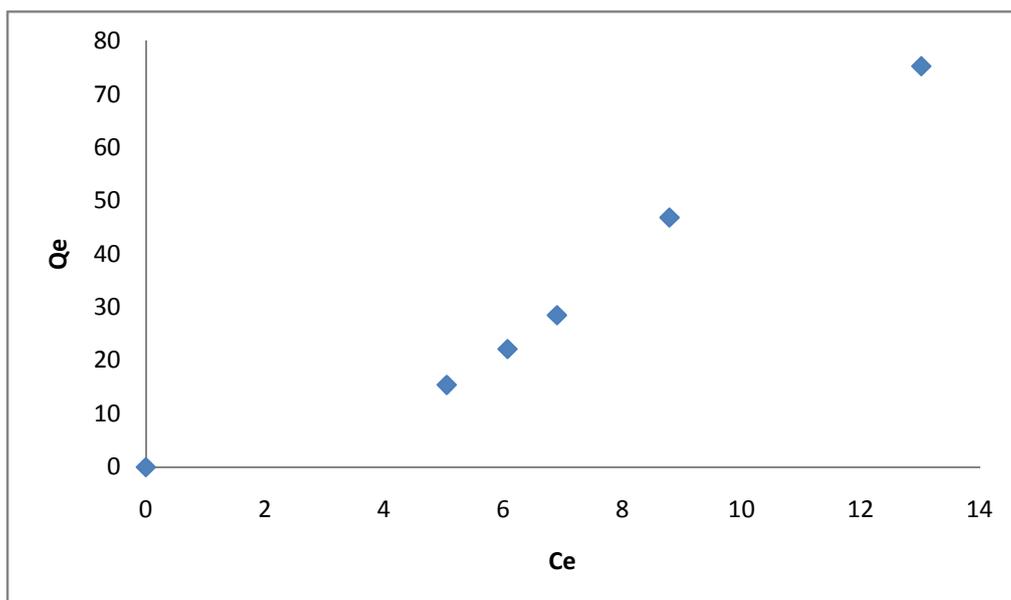


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption du vert de malachite

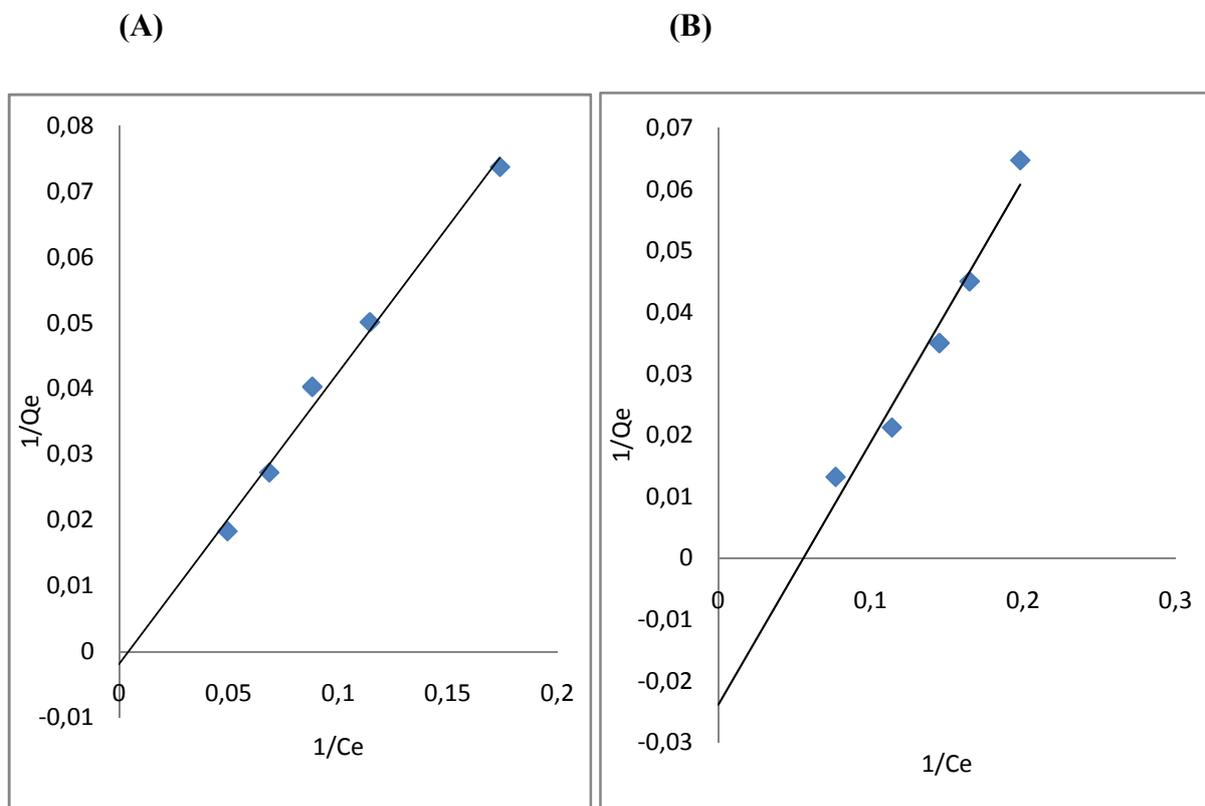
Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre présentés sur les figures III.13 et III.14, montrent une adsorption de type (II) suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation multicouche.

III.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène et du vert malachite sur l'acacia, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

- **Modèle d'adsorption de Langmuir**

Les résultats sont représentés sur les Figures III.11 :



Figures III.11: Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du:

(A) Bleu de méthylène

(B) Vert de malachite

L'application de l'équation de Langmuir nous permet d'obtenir les résultats suivants présentés dans le tableau III.4 :

Tableau III.4 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir pour les deux colorants.

Vert de malachite			Bleu de méthylène		
Q _m (mg/g)	K	R ²	Q _m (mg/g)	K	R ²
43,47	0,053	0,964	1000	0,002	0,990

Les figures mettent en évidence une parfaite linéarité avec un facteur de corrélation appréciable (supérieur à 0.96).

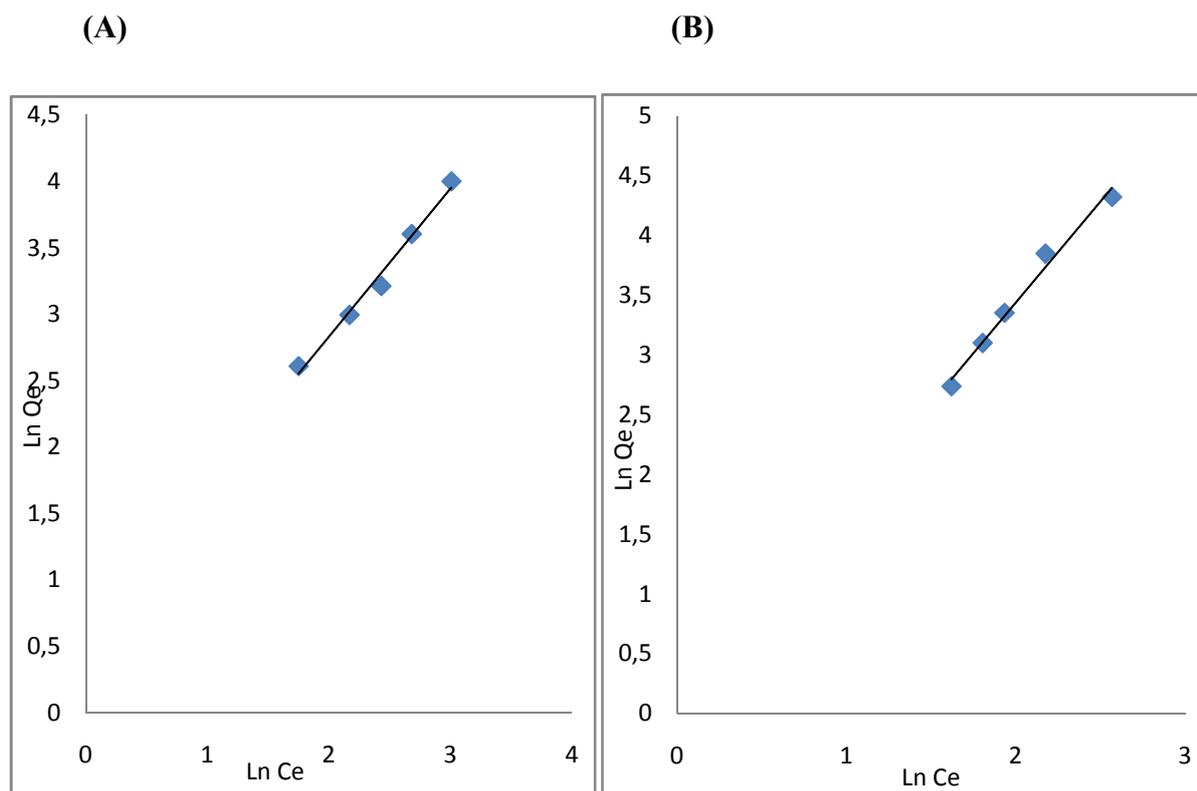
D'après les paramètres d'équilibre R_L , définit suit [75] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K \cdot C_0)}$$

On trouve $0 < R_L < 1$, donc on peut dire que l'isotherme de Langmuir est favorable pour les deux colorants

- **Modèle de Freundlich**

La représentation graphique modèle linéaire de Freundlich est dans les figures ci-dessous.



Figures III.12: Linéarisation par le modèle de Freundlich d'adsorption du:

(A) Bleu de méthylène

(B) Vert de malachite

Les figures montrent les droites de la linéarisation de Freundlich, ce qui a permis de calculer ses constantes K et $1/n$ résumés sur le tableau III.7.

Tableau III.5 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption de Freundlich pour les deux colorants.

Vert de malachite			Bleu de méthylène		
1/n	K	R ²	1/n	K	R ²
1,68	0,94	0,985	1,11	0,86	0,986

D'après les valeurs du paramètre d'intensité, $1/n$, qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité.

Lorsque $1/n=0$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y-a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [75].

Donc d'après les résultats obtenus, on peut dire que l'isotherme de Freundlich est favorable pour le bleu de méthylène, vu que la valeur $1/n$ est proche à 1. Par contre l'isotherme de Freundlich n'est pas favorable pour le vert de malachite.

III.3. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU MELANGE BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE EN SOLUTION SUR LA GOUSSE D'ACACIA (EFFET COMPETITIF)

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés, mais surtout pour évaluer les modifications des capacités maximales d'adsorption [76 ; 77]. Ces modèles qui sont purement théoriques dérivent le plus souvent des relations d'équilibre pour les systèmes monocomposés simples.

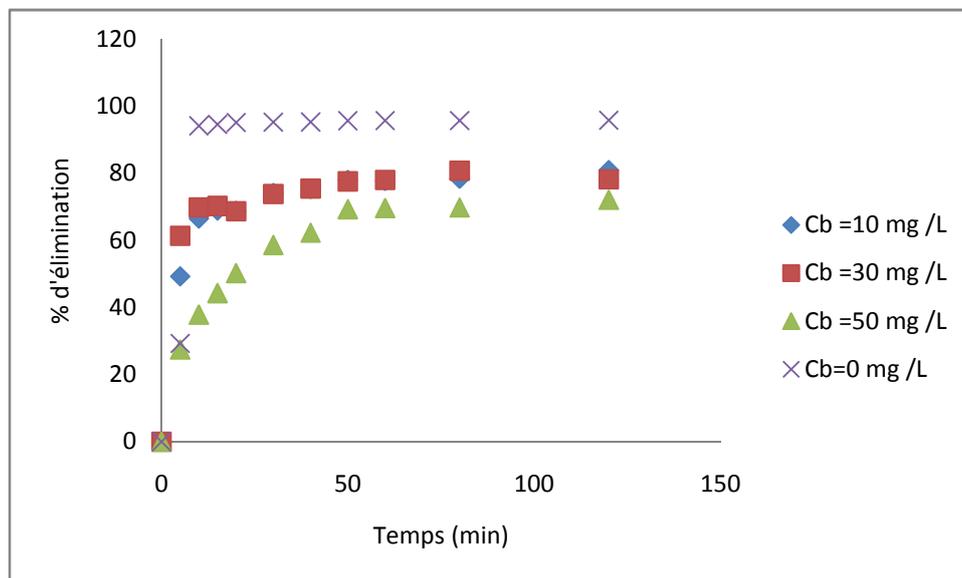
L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter les modèles les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

III.3.1. Effet de la concentration des colorants

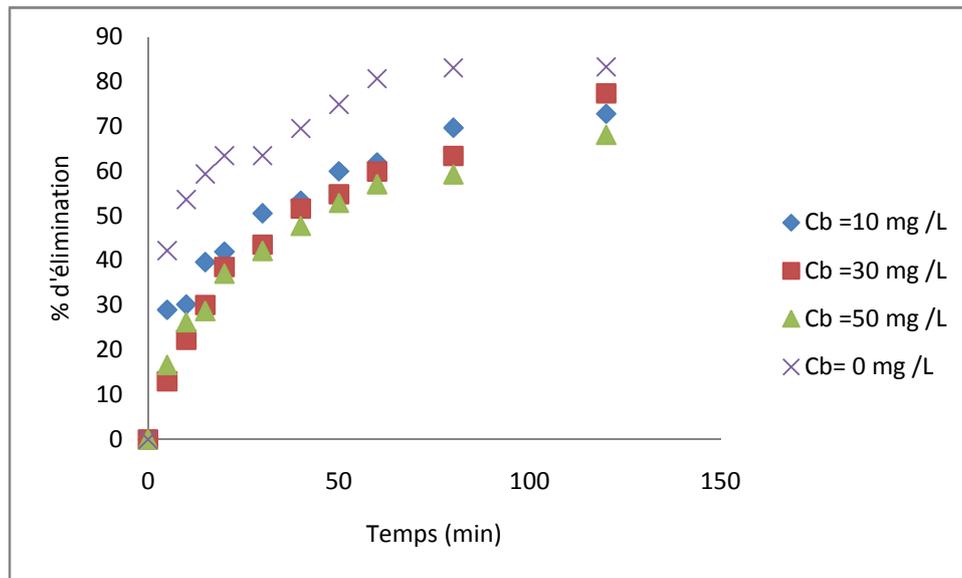
Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant des mélanges des deux colorants à différentes concentrations initiales. Les courbes des figures suivantes donnent l'évolution de la quantité adsorbée des colorants (vert de malachite et le bleu de méthylène) en fonction du temps pour différents rapports en concentrations massiques initiales.

On constate qu'à mesure que la concentration en bleu de méthylène augmente, la quantité adsorbée en vert de malachite diminue. On note toutefois que l'adsorption de vert de malachite est plus affectée par la présence de bleu de méthylène. Les mêmes remarques sont notées dans le cas inverse.

(A)



(B)



(C)

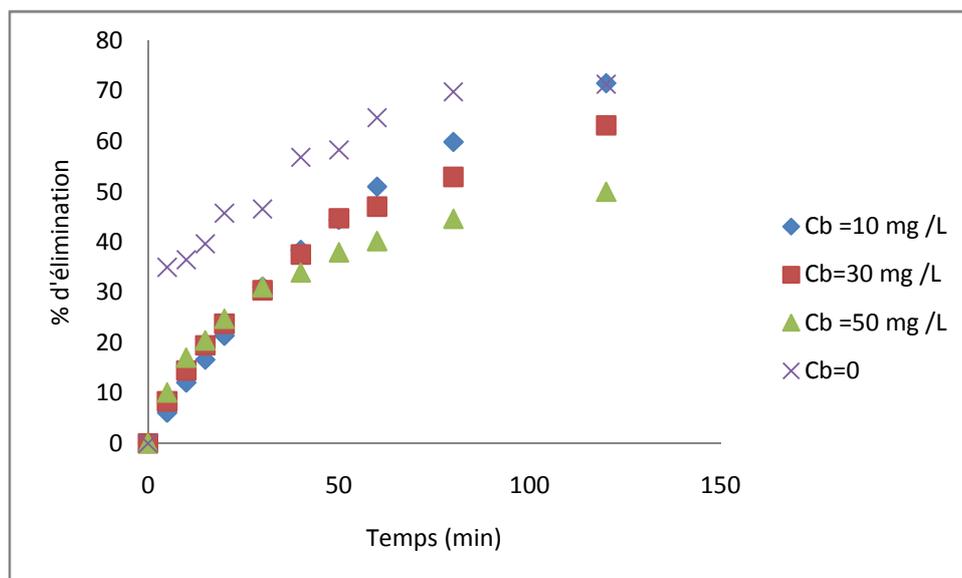


Figure III.13 : Cinétiques d'adsorption des colorants pour différents rapports en concentrations initiales.

(A): la concentration de vert malachite est constante (10 mg.L^{-1}) et on fait varier la concentration de bleu de méthylène ($10, 30, 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

(B) : la concentration de vert malachite est constante (30 mg.L^{-1}) et on fait varier la concentration de bleu de méthylène ($10, 30, 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

(C) : la concentration de vert malachite est constante (50 mg.L^{-1}) et on fait varier la concentration de bleu de méthylène ($10, 30, 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

III.3.2. Détermination de l'ordre de la réaction

Les résultats ont été réalisés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption des deux colorants en solution sur notre matériau pour le pseudo-premier, et second ordre sont déterminées graphiquement.

On a calculé les constantes de vitesses des deux modèles à partir des droites obtenus sur la figure (voir annexe III et IV).

L'examen des Figures dans les annexes III, IV et des Tableau III.6 et III.7 montre que la réaction de biosorption n'est pas du premier ordre car les valeurs du coefficient de régression R^2 obtenus varie de 0,992 à 0,999. Ces résultats sont en bonne accords avec les résultats trouvés dans le chapitre précédent.

Les valeurs des constantes de vitesse de biosorption et la quantité biosorbées à l'équilibre pour le mélange sont déterminées à partir des droites représentées dans les figures des annexes III et IV sont regroupées dans le tableau III.6 et le tableau III.7.

D'après les valeurs de q_e citées dans les tableaux ci-dessous, on remarque que les valeurs calculées par le modèle de pseudo-second ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

On remarque que la constante de vitesse K_1 et K_2 sont décroissante en étudiant l'effet de la concentration initiale, sauf pour le bleu de méthylène. Avec l'évolution de la concentration du colorant et du biosorbant, la constante de vitesse K_1 augmente puis elle diminue et elle diminue, respectivement.

Tableau III.6 : Constantes cinétiques de biosorption du mélange du vert de malachite pour les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre.

		<i>Pseudo-premier ordre</i>			<i>Pseudo-deuxième ordre</i>		
<i>Valeurs</i>	q_e (exp)	$K_1 \times 10^{-3}$	q_e (théo)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$	q_e (théo)	R^2
<i>VM/BM</i>	(mg/g)	(min^{-1})	(mg/g)		($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	(mg/g)	
10/10	8,986	52,969	5,069	0,934	25,613	9,345	0,999
10/30	10,757	43,757	4,954	0,915	22,294	11,11 1	0,999
10/50	8,411	62,181	7,655	0,942	11,335	9,259	0,997
30/10	26,386	29,939	22,438	0,975	1,706	30,30	0,997
30/30	22,885	20,727	19,906	0,973	1,032	28,57 1	0,989
30/50	21,269	25,333	17,864	0,977	1,684	25	0,992
50/10	36,382	20,727	38,547	0,990	0,130	71,42 8	0,992
50/30	33,013	20,727	32,433	0,996	0,384	47,61 9	0,992
50/50	24,319	25,333	21,379	0,991	1,342	29,41 1	0,996

Tableau III.7 : Constantes cinétiques de biosorption du mélange du Bleu de méthylène les modèles du pseudo-deuxième ordre.

		<i>Pseudo-premier ordre</i>			<i>Pseudo-deuxième ordre</i>		
<i>Valeurs</i>	q_e (exp)	$K_1 \times 10^{-3}$	q_e (théo)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$	q_e (théo)	R^2
<i>VM/BM</i>	(mg/g)	(min^{-1})	(mg/g)		($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	(mg/g)	
10/10	10,544	23,03	6,123	0,831	18,525	10,989	0,995
10/30	23,832	62,181	16,710	0,967	6,390	25,641	0,998
10/50	43,241	48,363	31,045	0,983	2,689	47,619	0,999
30/10	7,753	46,060	3,698	0,920	32,825	8	0,999
30/30	20,572	43,757	10,519	0,927	9,706	21,739	0,999
30/50	35,583	41,454	19,498	0,891	4,198	38,461	0,999
50/10	9,192	36,848	2,824	0,757	43,391	9,433	0,998
50/30	18,932	69,090	13,772	0,941	9,433	20	0,994
50/50	39,255	36,848	23,014	0,874	3,096	41,666	0,998

L'étude de la biosorption des deux colorants dans le mélange a montré que, le taux d'élimination du bleu de méthylène est plus élevé par rapport à celui du vert de malachite.

L'ordre cinétique de la réaction de la biosorption du bleu de méthylène et du vert de malachite est du pseudo-deuxième ordre, et qui a montré que les constantes de vitesses du vert de malachite sont plus élevées par rapport à celles de bleu de méthylène, ce qu'il traduit que le vert de malachite a plus d'affinité pour le biosorbant par rapport au bleu de méthylène.

CONCLUSION & PERSPECTIVES

La gousse d'acacia est considéré jusqu'à présent comme un déchet végétal, d'après l'étude effectuée il est valorisé autant qu'un biosorbant pour l'élimination des colorants bleu de méthylène et le vert de malachite que se soit en système séparé ou bien en système binaire (mélange) avec un taux d'élimination qui atteint 85% du bleu de méthylène et à 71% du vert de malachite pour 1 g.L⁻¹ de gousse d'acacia.

L'étude de la biosorption, a permet de vérifier que l'élimination des deux colorants par la gousse d'acacia est favorable en milieu basique, avec une vitesse d'agitation optimale égale à 300 tr/min ainsi que l'équilibre est atteint au bout de 60 à 80 minutes.

La cinétique d'adsorption pourrait être considérée du pseudo-deuxième ordre que se soit en système séparé ou bien en système binaire pour les deux colorants.

L'isotherme de Langmuir simple est favorable pour les deux colorants, par contre l'isotherme de Freundlich est favorable que pour le bleu de méthylène.

Les résultats obtenus à partir des isothermes d'adsorption montrent qu'on a une adsorption de type (II) suivant le modèle de Langmuir, qui indique que notre matériau n'est pas poreux. Une biosorption à saturation de multicouche pour les deux colorants.

D'après les valeurs obtenues de la biosorption du mélange des deux colorants en solutions, on peut constater que le biosorbant à plus d'affinité avec le vert de malachite qu'avec le bleu de méthylène.

Le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes, mais par rapport à son cout élevé et son activation qui peut poser des problèmes pour l'environnement, aujourd'hui on a découvert un nouveau matériau qui était à la base qu'un simple déchet végétal, qui a montré ces preuves dans l'élimination de deux colorants. Dans ce contexte, Friedrich Hegel Disait : " La nature se suffit. " Ainsi, d'une simple gousse d'un arbre, on peut bâtir un monde meilleur. D'un simple produit qui, au départ, était sensé être un détritux on peut contribuer aux traitements des eaux usées polluées avec les colorants tels que le vert de malachite et le bleu de méthylène qui, de nos jours, deviennent de plus en plus couteux.

Nous vous avons donné une des innombrables solutions pour purifier les eaux usées de ces colorants et combattre la pollution, aidez nous a en faire une arme pour les générations futures.

En perspectives ; il serait intéressant de compléter l'étude par :

- L'étude de l'effet de la masse du biosorbant en système binaire.
- L'étude de la biosorption avec d'autres colorants et les mélanges de plusieurs colorants.
- Vérifier les possibilités de régénérations du biosorbant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. CHOY, G. MCKAY et J.F. PORTER (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resour. Conserv. Recycl.*, 27, 57-71.
- [2] S.KACHA, Z. DERRICHE et S. ELMALEH (2003). Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ. Res.*, 75, 15-20.
- [3] ALLEN S.J., Q. GAN, R. MATTHEWS et P.A. JOHNSON (2005). Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 101-109.
- [4] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [5] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [6] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [8] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125-130.
- [9] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) (2001) 1368-1373.
- [10] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109-142.
- [11] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412-4417.
- [12] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101-120.
- [13] L. Rehn, *Arch. Klin Chir.* 50 (1895) 588-600.
- [14] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [15] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) 101-243.
- [16] M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405- 414.
- [17] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [18] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.
- [19] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285-294.
- [20] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.
- [21] K.V.K. Rao, *Toxicol. Lett.* 81 (1995) 107-113.

- [22] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research (506/507)* (2002) 55-63.
- [23] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) 166-168.
- [24] K. Kwasniewska, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (1985) 323-330.
- [25] J.A. Bumpus, B.J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 1143-1150.
- [26] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998) 185-191.
- [27] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58 (1978) 269-276.
- [28] C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978) 7-12.
- [29] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421-422.
- [30] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) (1977) 180-181.
- [31] J.C. Erickson, B.A. Widmer, *Anesthesiology* 29 (1968) 188-189.
- [32] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968) 775-778.
- [33] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132-133.
- [34] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) (1982) 119-123.
- [35] J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) (1975) 167-176.
- [36] I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7 (1969) 17-24.
- [37] J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 883-886.
- [38] M.F. Callaham, J.R. Broome, O.H. Lindig, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 837-841.
- [39] T.E. Fairbrother, H.W. Essig, R.L. Combs, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 10 (1981) 506-510.
- [40] T.L. Carpenter, N.C. Respicio, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 13 (1984) 1366-1370.
- [41] J.B. Ballard, A.D. Vance, R.E. Gold, *J. Econ. Entomol.* 81 (1988) 1641-1644.
- [42] J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171-174.
- [43] J.A. Hawkins, (1987) In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), *Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.*
- [44] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.

- [45] J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, *Vet. Parasitol.* 17 (1985) 229-238.
- [46] J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075-1084.
- [47] J.R. Broome, M.F. Callaham, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, *Comp. Biochem. Physiol. C*: 51 (1975) 117-121.
- [48] J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967) 409-436.
- [49] T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 (1973) 1092-1096.
- [50] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [51] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) 38-41.
- [52] R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university*, (1992) p.193.
- [53] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999).
- [54] Santé Canada, *Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD*, Novembre (1999).
- [55] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, *rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada*, 19 (1998) p. 3.
- [56] U.S. Environmental Protection Agency, *Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry*, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [57] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, *Chemosphere*, 2004, 55, 1, 35-43.
- [58] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [59] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* 54 (2002) 67-78.
- [60] R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) 433-437.
- [61] U. Pagga, K. Taeger, *Wat. Res.* 28(5) (1994) 1051-1057.
- [62] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, *J. Soc. Dyers and colorists* 94(2) (1978) 71-76.
- [63] E. Weber, N.L. Wolfe, *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.
- [64] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, *Water SA* 21(1) (1995) 61-69.
- [65] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.

- [66] C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World* 32 (1997) 53-54.
- [67] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [68] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, *Desalination* 78(2) (1990) 257-277.
- [69] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Technol.* 37(17) (2003) 3733-3738.
- [70] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087.
- [71] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289-302.
- [72] W.W. Eckenfelder, *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., (1992) p. 1-10
- [73] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* 98 (2003) 91-106.
- [74] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes Pigments* 36 (1998) 313-322.
- [75] M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A.H. Asaari, Hamidi. A Aziz, N. Azm Ramli, Jaya Paul A. Dhas, "Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash", *Dyes and pigments*, Vol. 74, n°2, Paris, pp. 446-453, 2007.
- [76] Dastgheib, S.A., Rockstraw, D. A. "A systematic study and proposed model of the adsorption of binary metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells". *Carbon* 40 (2002) 1853–1861.
- [77] Porter, J. F. McKay, G. Choy, K. H., "The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory". *Chemical Eng. Sci.*, 54, (1999), 5863-5885.
- [78] G. Limousin, J.-P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimnissa "Sorption isotherms: a review on physical bases, medelling and measurement", *Applied Geochistry*, vol. 22, pp.294-275, 2007.
- [79] MURALI et ANYLMORE. Cometetitive adsorption during solute transport in soil: 2. Simulation of competetive region, India. *Soil Sci*, 1983, 135 (4), pp.203-213.
- [80] FRITZ W. et SCHUNDLER EU, Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II: Adsorption kenetics in batch reactors *Chem. Eng Sci.*, 1981, pp. 721-736.
- [81] Florence, J./Chevillotte, H./Ollier, C./Meyer, J.-Y. (2013) Voucher cited: J. Florence 12025 (PAP) Naturalisée, menace pour la biodiversité.
- [82] Fosberg, F. R./Sachet, Marie-Hélène/Oliver, Royce (1979) (p. 93).

[83] Bee Biology and Systematics Laboratory (1); Exotic Pest Plant Council, Southeast (61); Global Biodiversity Information Facility (2143).

[84] BARKA N. 'L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté', 2008, pp84.

[85] REFFAS, A; BERNARDET, V; DAVID, B; REINERT, L; LEHOCINE, M B; DUBOIS, M; BATISSE, N and DULCLAUX, L(2010). Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and nyalosan red N-2RBL. *J. Hazardous Materials*, 175(1-3): 779-788.

[86] BOUMAZA S. 'Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode', 2011.

[87] FERGEUNE A, Adsorption d'une mixture colorant-métal lourd sur un déchet agro-alimentaire, Thèse de Magister, USTHB, 2009.

[88] BENREDJAL N, GHAOUI D, Optimisation des paramètres d'adsorption du méthyle orange par un charbon actif commercial. Application de la méthode des plans d'expériences, Thèse de Master, USTHB, 2012.

ANNEXES

Annexe I : Application du modèle pseudo-premier ordre pour le BM et le VM

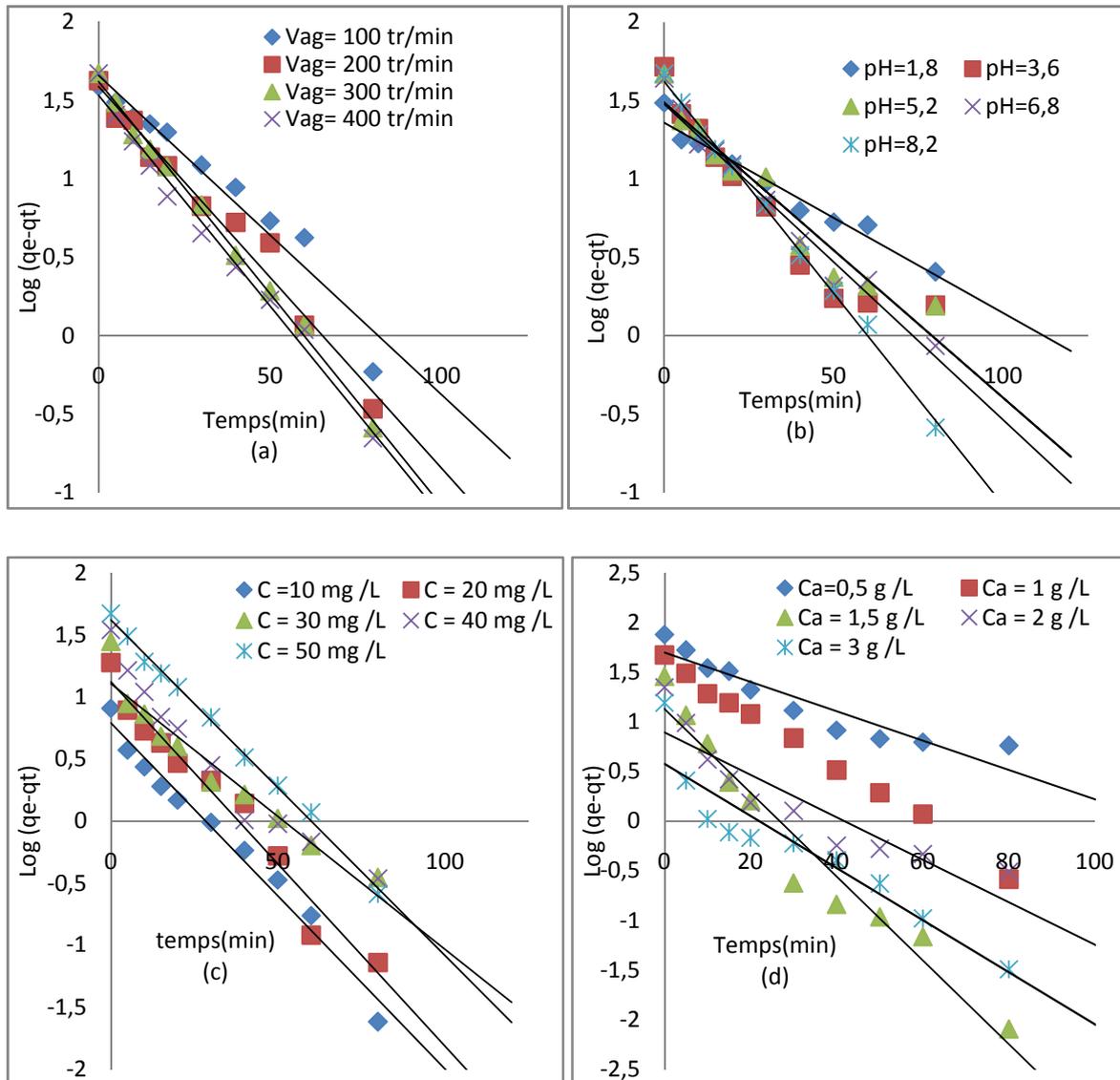


Figure 1 : Application du modèle pseudo-premier dans la biosorption du bleu de méthylène sur la gousse d'acacia.

(a) vitesse d'agitation

(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) concentration du matériau

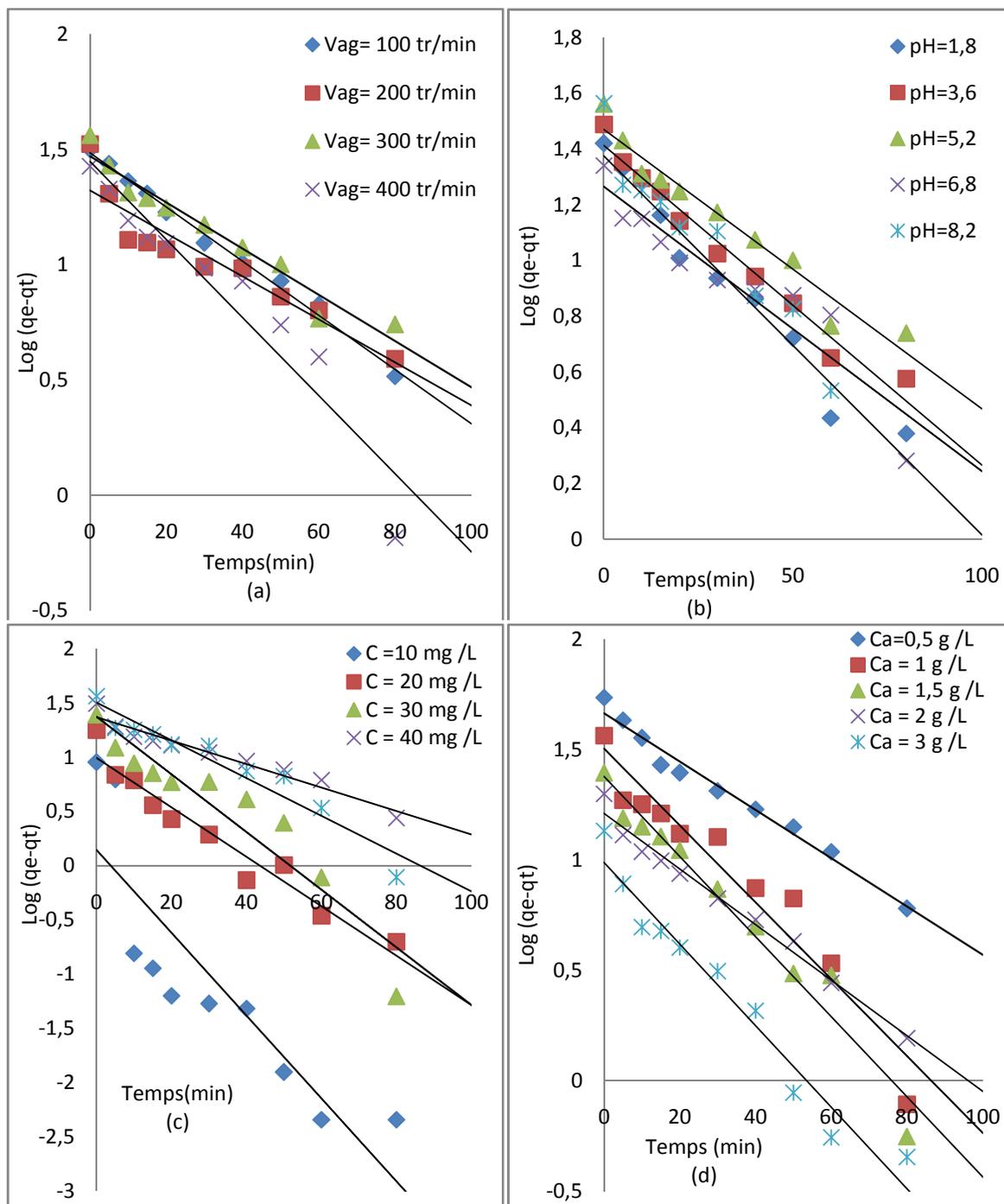


Figure 2 : Application du modèle pseudo-premier ordre dans la biosorption du vert

de malachite sur la gousse d'acacia.

(a) vitesse d'agitation

(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) concentration du matériau

Annexe II : Application du modèle pseudo-second ordre pour le BM et le VM

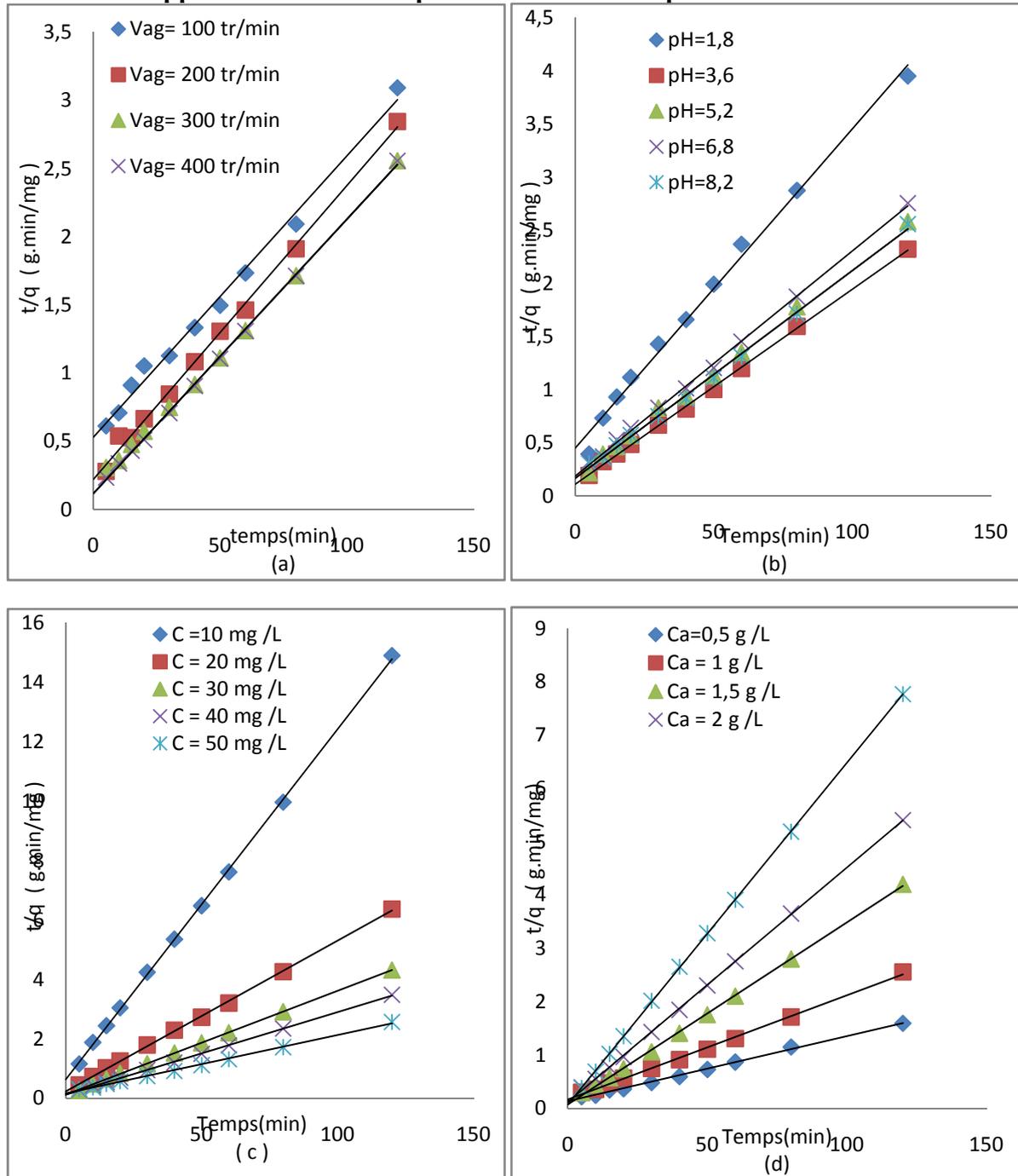


Figure 1: Application du modèle pseudo-second dans la biosorption du bleu de méthylène sur la gousse d'acacia.

(a) vitesse d'agitation

(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) concentration du matériau

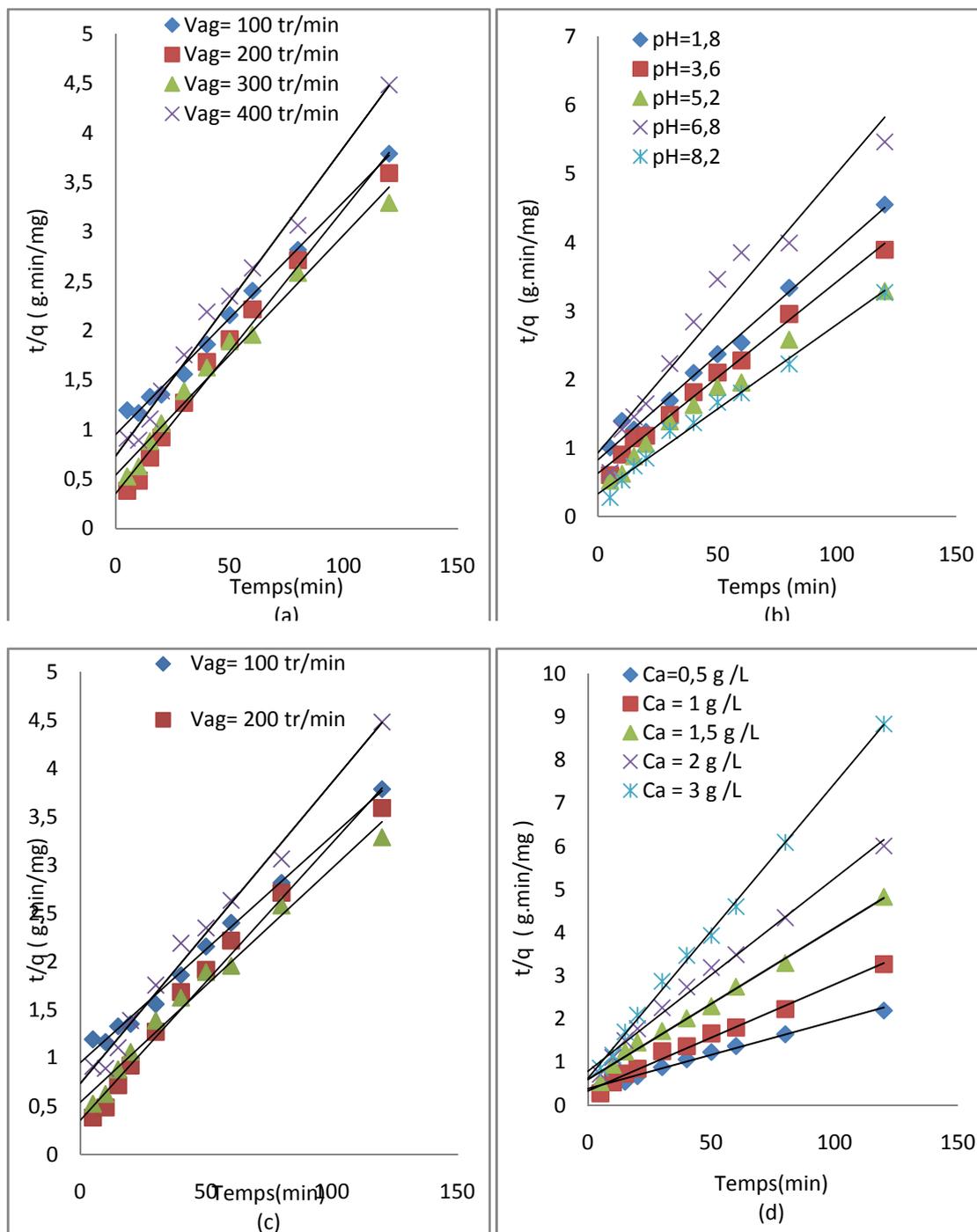


Figure 2 : Application du modèle pseudo-second dans la biosorption du vert de malachite sur la gousse d'acacia.

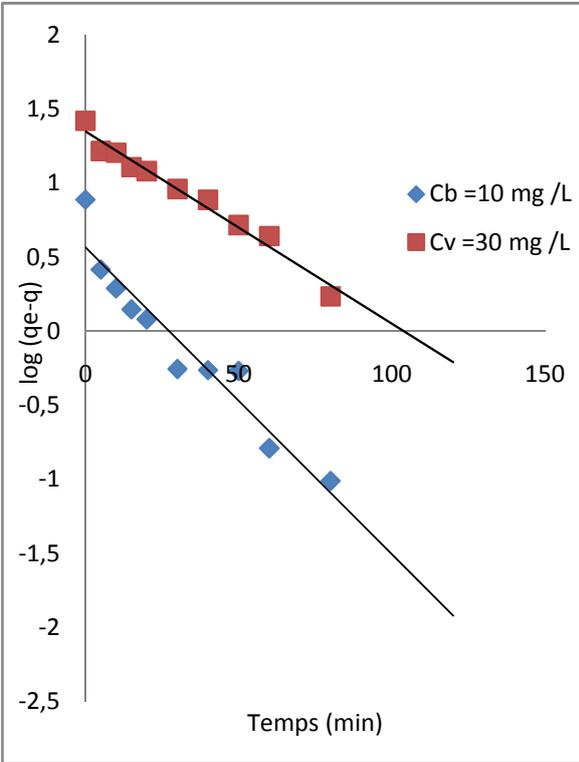
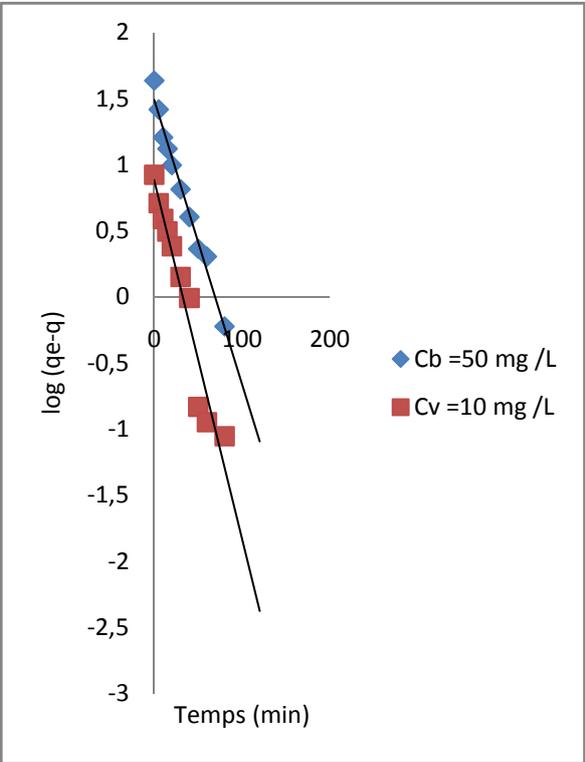
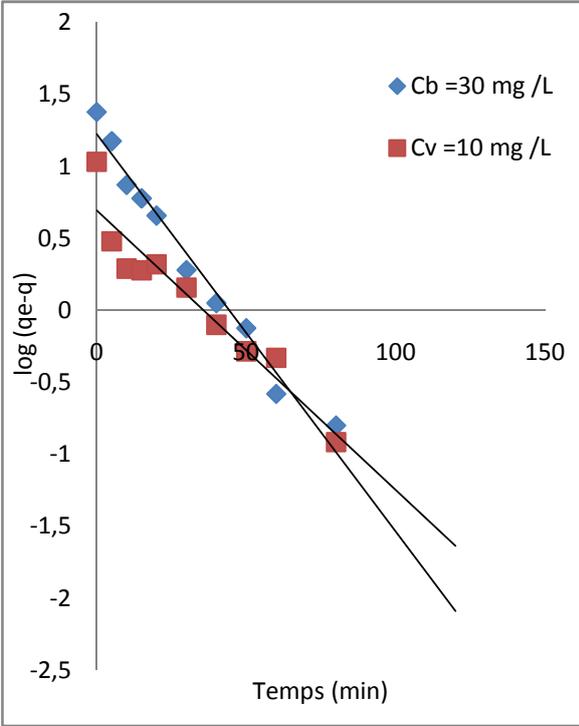
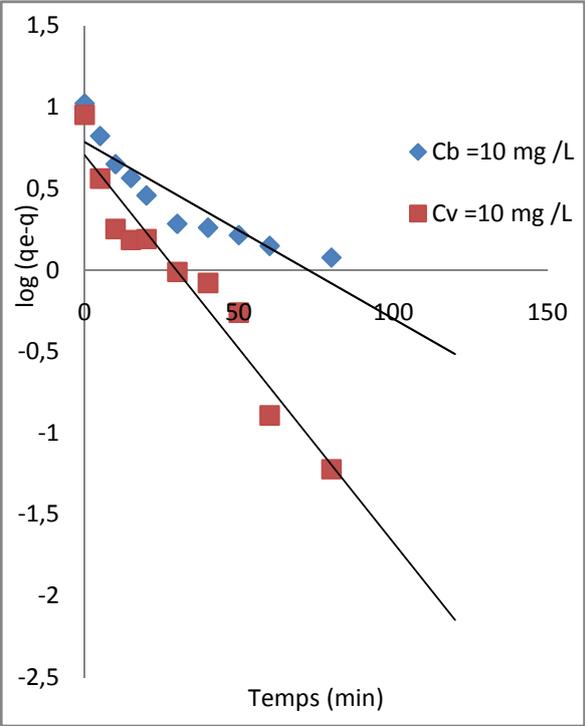
(a) vitesse d'agitation

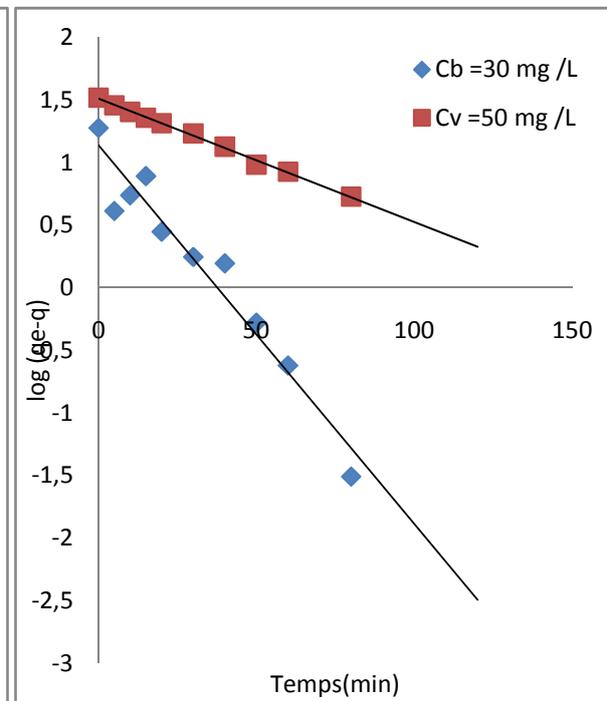
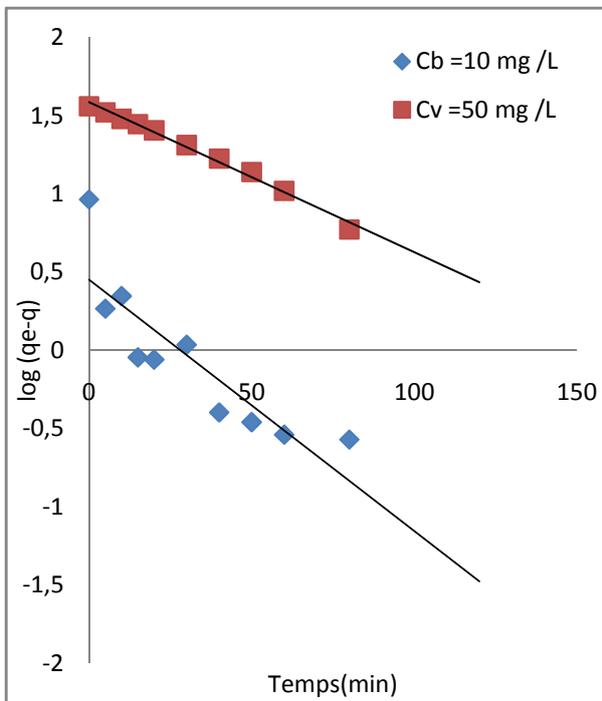
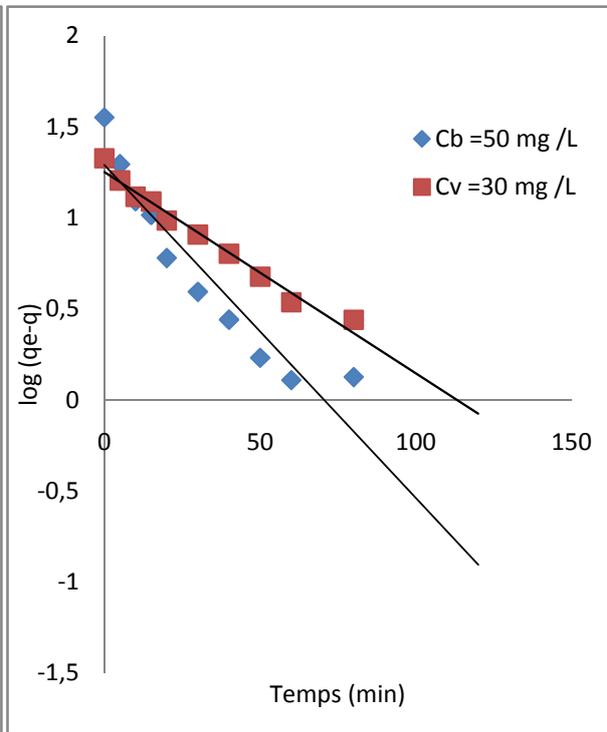
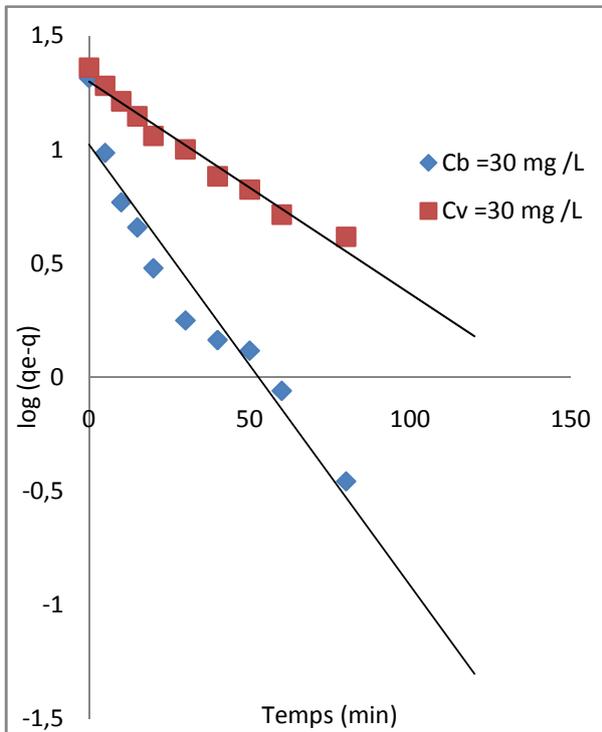
(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) concentration du matériau

Annexe III : Application du modèle pseudo-premier ordre pour le mélange des deux colorants BM et VM





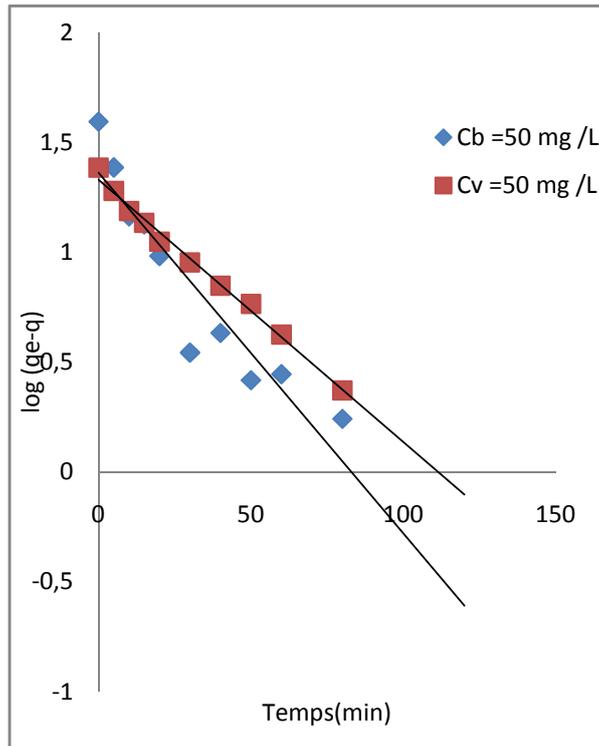
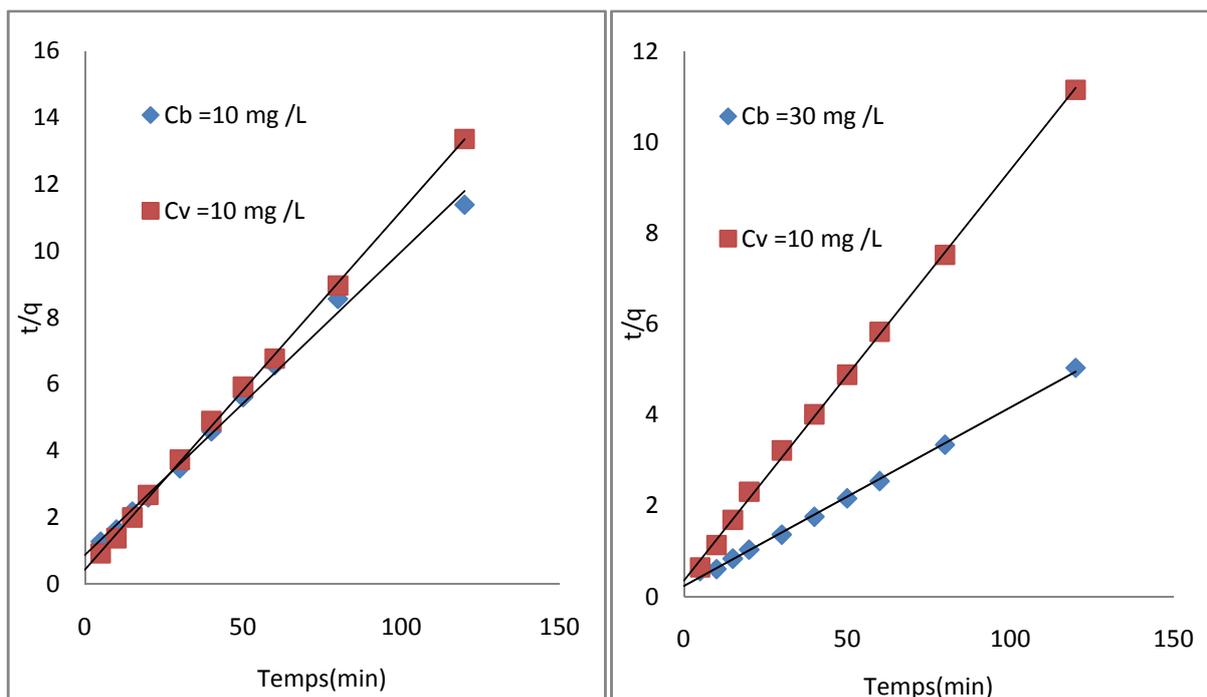
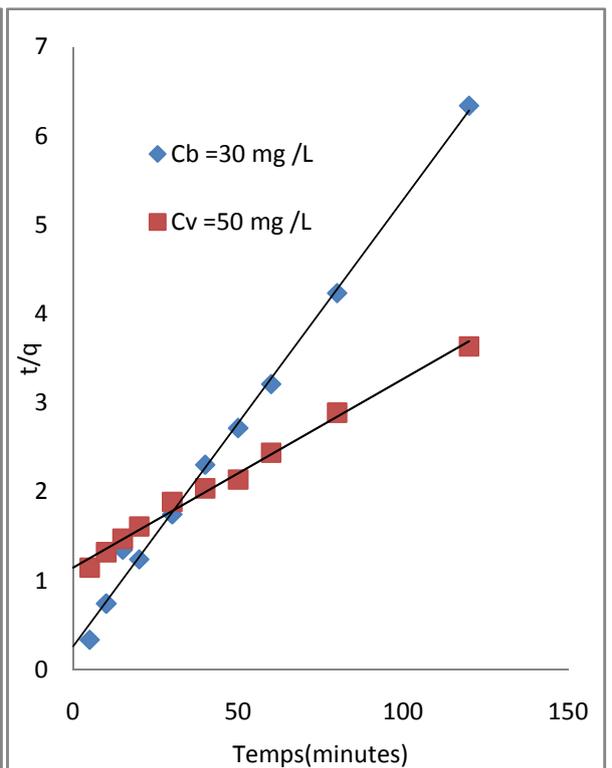
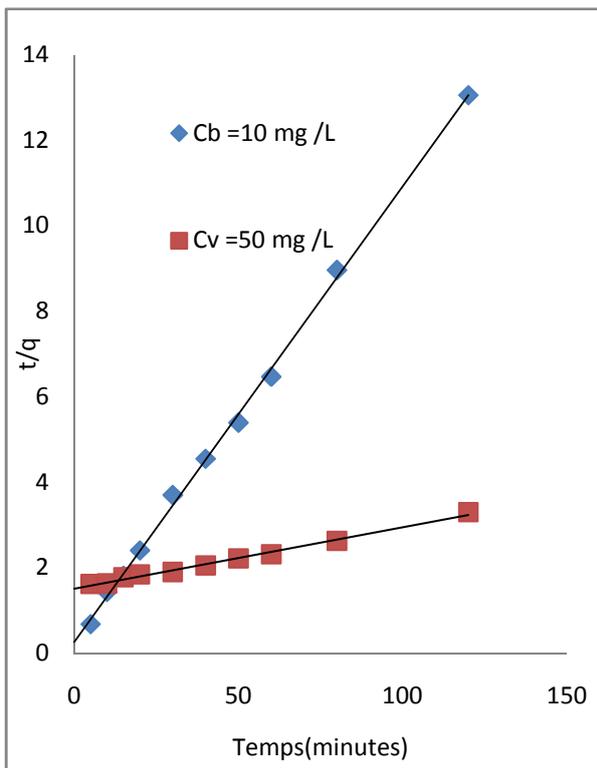
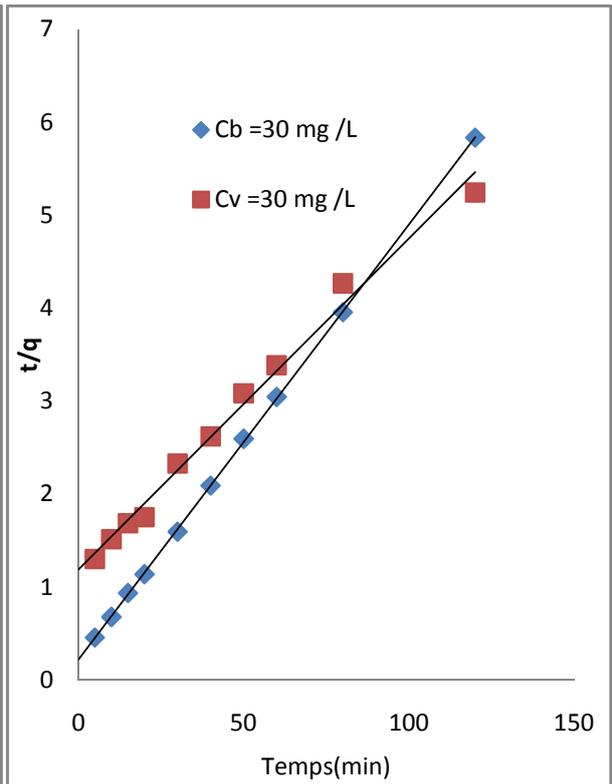
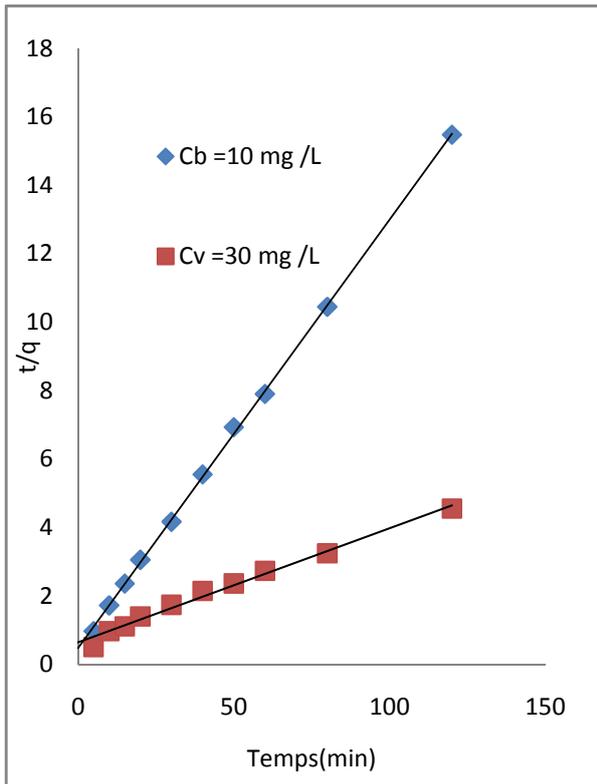


Figure 1 : Application du modèle pseudo-premier ordre dans la biosorption du mélange sur la gousse d’acacia pour différentes concentrations initiales.

Annexe IV : Application du modèle pseudo-second ordre pour le mélange des deux colorants :





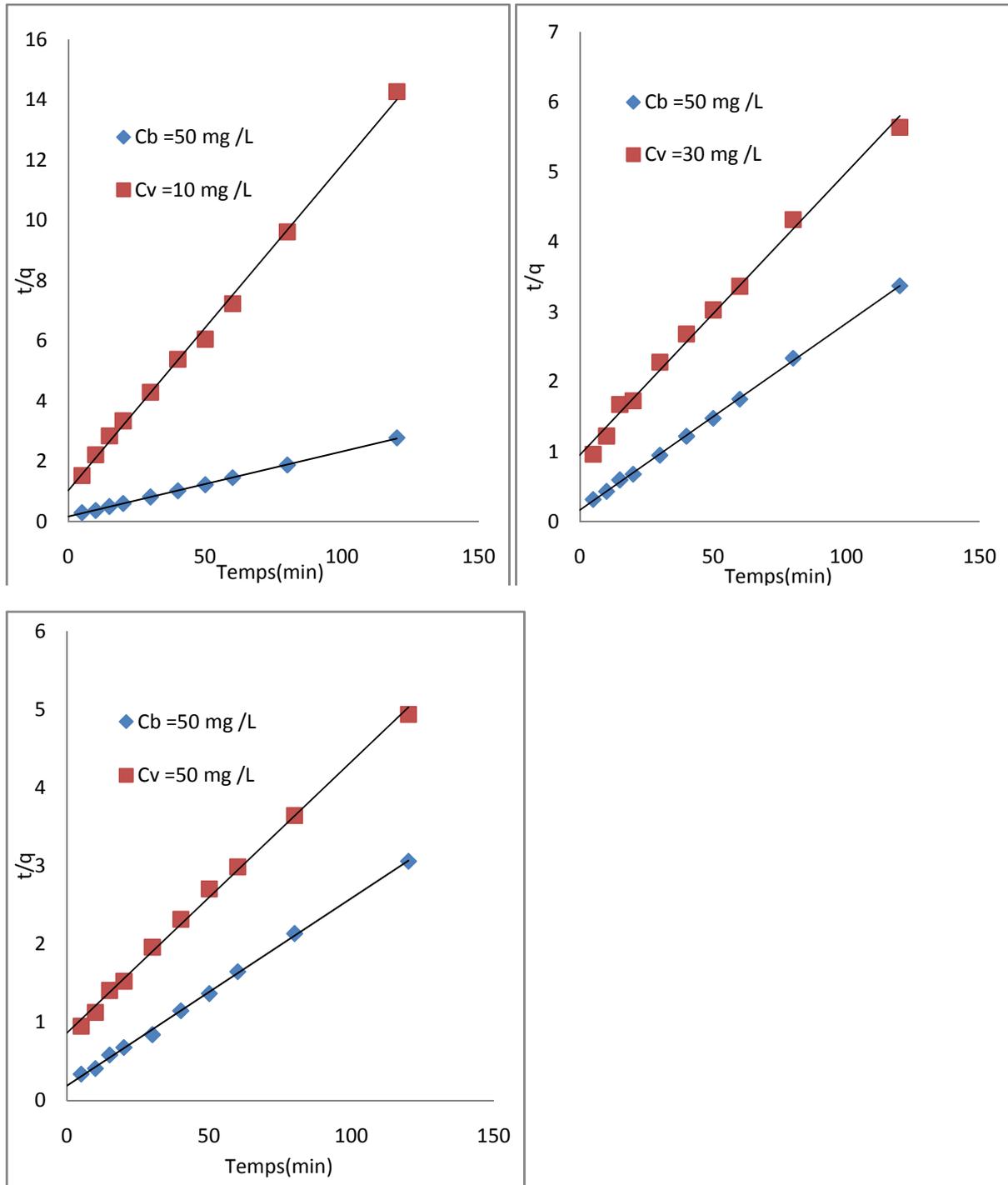


Figure 1 : Application du modèle pseudo-second dans la biosorption du mélange sur la gousse d'acacia pour différentes concentrations initiales.