

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie Industrielle
Option : chimie pour les sciences de l'environnement

***Valorisation des fruits du Sapindus Mukorossi
en tant que biosorbant : application dans
l'élimination des colorants***

Présenté par :

M^F : Houari Mohamed Amine

Proposé et dirigé par :

M^{me} : A. Hadj Ziane

M^{me} D. Youcefi

Promotion 2011

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité d'un nouveau biosorbant végétal en l'occurrence « le *Sapindus Mukorossi* » dans l'élimination des colorants des rejets industriels. Pour ce faire, l'adsorption de deux colorants différents : le Bleu de méthylène à caractère cationique et l'Eosine anionique. L'étude cinétique a montré que le temps d'équilibre du Bleu de méthylène est atteint au bout de 40 min, alors que celui de l'Eosine est estimé à 70 min, avec des pourcentages d'élimination de 95% et 78.58% respectivement pour le Bleu de méthylène et l'Eosine. Les résultats cinétiques d'adsorption sont mieux décrits par l'expression du modèle de deuxième ordre. L'isotherme d'adsorption des deux colorants est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich et elle est de type S.

Par ailleurs, l'étude thermodynamique indique que l'adsorption des deux colorants est un processus exothermique de nature physique.

Mots clés : colorants synthétiques, biosorbants, adsorption, *Sapindus Mukorossi*

ABSTRACT

The objective of this work is to study the effectiveness of a new plant biosorbent in this case "the *Sapindus Mukorossi*" in eliminating dyes from industrial waste. To do this, the adsorption of two different dyes: methylene blue cationic nature and eosin anion. The kinetic study showed that the equilibrium time of methylene blue is reached after 40 min, while that for the Eosin is estimated at 70 min, with removal percentages of 95% and 78.58% respectively for methylene Blue and Eosin. The results of adsorption kinetics are best described by the expression of second-order model. The adsorption isotherm of the two dyes is described satisfactorily by Freundlich model and is of type S. Furthermore, the thermodynamic study indicates that the adsorption of two dyes is an exothermic process of a physical nature.

Keywords: synthetic dyes, biosorbents, adsorption, *Sapindus Mukorossi*

Dédicaces

Je dédie cet humble travail de mémoire au préalable à :

A ma mère

A mon père

A mes frères et ma sœur

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Avant toute chose, je dirai « el hamdou li allah » de m'avoir procuré la force et la foi pour la réalisation de ce travail de mémoire.

Et c'est au niveau du spacieux et bien aménagé, le laboratoire 126 du département de chimie industrielle de l'université Saad Dahlab de Blida que cette noble tâche de travail à été menée et achevée.

J'adresse mes vifs remerciements à ma promotrice madame A.ZAFOUR qui à suivi le travail que j'ai effectué. A vrai dire, elle à été d'un grand apport dans ce que j'ai réalisé. J'adresse aussi mes sincères remerciements à ma co-promotrice madame D.Youcefi pour ces précieux conseils et ses bonnes orientations. Mes remerciements vont aussi à monsieur H.Boutoumi pour ces bonnes conseils et qui ma orienter vers l'essentiel.

Cela va de soi, je remercie évidemment mes parents pour leurs irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Un grand merci aussi à mes frères, ma sœur et ma grande famille.

Je n'oublie pas tous mes chers amis, et ceux que j'ai croisé lors de cette aventure et que j'ai partagé avec eux des bonnes moments.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Liste des abréviations

BM : Bleu de méthylène

MVT : matière végétale traitée

CAP : charbon actif poudre

Ce : concentration résiduelle (mg/l)

Q : Quantité adsorbée (mg/g)

R : rapport massique

R^2 : Coefficient de corrélation

Sommaire

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

Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les colorants synthétiques

I-1- introduction	3
I-2- Généralités	3
I-3- Différents types de colorants	5
I-3-1- Classification chimique	5
I-3-2- Classification tinctoriale	7
I-4- Utilisation et application des colorants	8
I-5 - Traitement des eaux usées colorés.....	8
I-5-1- Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants	8
I-5-2- Méthodes biologiques	8
I-5-3- Méthodes physiques	9
I-5-4- Méthode physico-chimique: coagulation – floculation.....	10

Chapitre II : Généralités sur *Sapindus Mukorossi*

II-1- Présentation des biosorbants	11
II-1-2- Classification des biosorbants.....	11
II-2- Généralités sur le <i>Sapindus Mukorossi</i>	12
II-2-1- Historique	12
II-2-2- classification botanique de <i>Sapindus Mukorossi</i>	12
II-2-3- Différentes espèces du genre <i>Sapindus</i>	13
II-2-4- Description	14
II-2-5- Composition des fruits de <i>Sapindus Mukorossi</i>	15

Chapitre III : Généralités sur le phénomène d'adsorption

III-I- Généralités sur le phénomène d'adsorption	16
III -I- 1- Adsorption chimique (ou chimisorption)	16
III-I-2- Adsorption physique (ou physisorption)	16
III -2- Description du mécanisme d'adsorption	16
III-3- Isotherme d'adsorption	17
III-3-1- Classification des isothermes d'adsorption	18
III-3-1-1- Classe L.....	18

III-3-1-2-Classe S	19
III-3-1-4-Classe C	19
III-4-Modèles d'isothermes	19
III-4-1- Isotherme de Langmuir	19
III-4-2-Isotherme de Freundlich	20
III-5-Facteur influençant l'équilibre d'adsorption.....	22

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV .1-Objectifs.....	23
IV.2. Dispositifs expérimentaux	23
IV.2.1-Dispositif d'extraction de la matière bioactive.....	23
IV.2.2- Dispositif d'adsorption	23
IV .3- Réactifs utilisés	24
IV -4- Choix des adsorbats	24
IV- 5- Méthode d'analyse	25
IV- 5-1-Spectroscopie UV-Visible	25
IV- 5-1 préparation des étalons et méthode de dosage.....	25
IV- 5-2-Calcul des quantités adsorbées	26
IV -6 -Méthodologie des expériences et préparation du support	27
IV -6 -1- préparation du support	27
IV -6 -2. Essais préliminaires.....	27
IV -6 -2-1- extraction de la solution saponine par filtration sous vide.....	27
IV -6 -1-2- extraction de saponine pure sous forme de poudre.....	28
IV -6 -1-3- Résidu de la matière végétale après filtration sous vide.....	28
IV -7- caractérisation d'adsorbant.....	29
IV -7 -1. Analyse par spectroscopie Infrarouge	29
IV. 7.2. Caractère acido-basique	30
IV. 8. Les paramètres d'adsorption	31
a)-Détermination du temps de pseudo équilibre	31
b)-Influence de la quantité initiale d'adsorbant.....	31
c)-Isothermes d'adsorption	31
e) Effet de la température	31

Chapitre V : Résultats et discussions

V -1-Les essais préliminaires.....	33
V-2-Cinétique d'adsorption	33
V-2-1-Modélisation de la Cinétique d'adsorption.....	37
V-3-Influence du rapport R (m/v).....	39
V-4- Effet du pH sur l'adsorption	41
V-5-Influence de la température	42
V-6-Isothermes d'adsorptions.....	45
V-6-1-Modélisation des isothermes d'adsorption	47
Conclusion générale	50
Références bibliographiques	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Annexe	

Introduction

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économiques, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibre sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants et parfois jusqu'à 40 % pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles et incolores (Gupta, 1991). La législation sur l'élimination des colorants des effluents est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères (Laing, 1991).

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car, un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques.

Une technique de traitement adaptée aux rejets de l'industrie textile doit avant tout atteindre des performances équivalentes lorsqu'on doit traiter un effluent mélangé.

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés : la coagulation

floculation, l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation entre autre, se sont révélés efficaces, mais dans la plus-part des cas, très onéreux.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...), d'où vient la notion des bio-adsorbants. En effet, les biosorbants sont pour la plupart des cas des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave...etc.

Le but de cette étude est la mise au point d'un nouveau biosorbant d'origine végétale. Nous nous sommes intéressés aux propriétés adsorbantes des écorces de fruit du *Sapindus Mukorossi*, espèce végétale très abondante en Algérie. L'utilisation de ce type d'adsorbant dans un processus de traitement s'inscrit dans le cadre du développement durable, par l'aspect environnemental, mais aussi qui tient compte de l'aspect économique et de ce fait, chercher à utiliser le *Sapindus Mukorossi* local à proximité de l'industrie permet de réduire les coûts de transport.

L'objectif d'intérêt général à long terme est triple : diminuer la pollution, valoriser un déchet et recycler les eaux.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

- ❖ Dans la première partie, une synthèse bibliographique est présentée, elle rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption, ainsi des généralités sur l'adsorbant utilisé.
- ❖ La deuxième partie fait l'objet du traitement par adsorption des deux colorants sur l'écorce du fruit de l'arbre *Sapindus Mukorossi*. L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention des colorants y est décrite et discutée, ainsi qu'une modélisation des isothermes d'adsorption.

Enfin, nous avons achevé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives à entreprendre pour la continuité du travail.

Chapitre I :
Généralités sur les colorants synthétiques

Dans ce chapitre il y'a une présentation des données bibliographiques sur différents types de colorants utilisés dans le domaine de l'alimentation et du textile. Il sera également exposés les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances et les traitements qui s'y rapportent.

I. 1. Introduction :

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors apparue [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2,3].

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels et les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues.

I. 2. Généralités :

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'énergies propres à chaque molécule.

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [4].

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 photo-lytique 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. 3. Différents types de colorants :

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine... etc.), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine...etc.) puis finalement selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène...etc.).

Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la couleur index. Cependant, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acide yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur composition chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application [6,7].

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

I. 3. 1. Classification chimique :

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

➤ Les colorants azoïques :

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'elle représente plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [8,9]. 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 mordants non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [9].

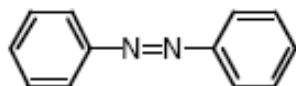


Figure I -1 : molécule d'un colorant azoïque

➤ **Les colorants triphénylméthanés :**

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.

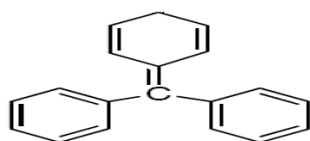


Figure I -2 : molécule d'un colorant triphénylméthane

➤ **Les colorants xanthènes :**

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 [10].

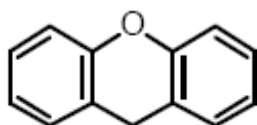


Figure I -3 : molécule d'un colorant xanthène

I. 3. 2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

➤ Les colorants acides ou anioniques :

Ils permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsables de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure (I -4) illustre un exemple de ce colorant.

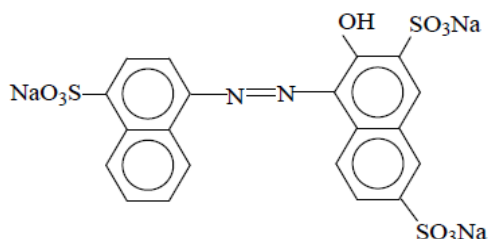


Figure (1-4) : colorant C.I. Acid red 27

➤ Les colorants cationiques (ou basiques) :

Ils 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, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des couleurs très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la figure (1-5))

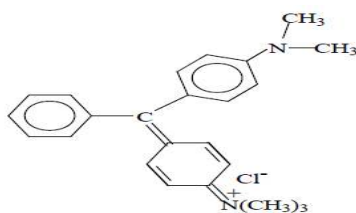


Figure (1-5) : colorant CI Basic green

➤ Les colorants directs (ou substantifs) :

Les colorants directs sont solubles dans l'eau et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé.

I. 4. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I. 5. Traitement des eaux usées colorées :

I. 5.1 . Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants :

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradables et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques.

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 des étapes successives :

- Biologique
- Physique
- Chimique

I. 5.2 . 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

traitements en anaérobie lorsque les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

➤ **Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes.

Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

➤ **Traitement anaérobie**

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée.

Dans la littérature, Venceslau et al. [11] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I. 5 .3 . Méthodes physiques :

➤ **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, colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [12].

➤ **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 nano-filtration ou encore l'osmose inverse.

La nano-filtration 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» [13].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation-floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but est de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable.

En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [14].

I. 5. 4. Méthodes physico-chimiques: 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 transformées 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 [15]. 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.

Chapitre II :
Généralités sur Sapindus Mukorossi

II. 1. Présentation des biosorbants :

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés des sorbants bon marché. En effet, Bailey *et al.* (1999) notent qu'un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant.

II. 1. 2. Classification des biosorbants :

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

➤ Biosorbants d'origine aquatique :

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité [16].

➤ Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle.

Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [16].

II. 2. Généralités sur le *Sapindus Mukorossi* :

Le *Sapindus Mukorossi* est un arbre de la famille des sapindacées. On le trouve dans toutes les régions tempérées chaudes et tropicales de la planète, en particulier en Asie. Le *Sapindus* est parfois planté dans des zones peu gélives.

Les arbres à savon ou *Sapindus Mukorossi* sont des arbres qui poussent en totale liberté, en bordure de champs, dans les jardins, dans les zones sauvages ou encore en forêt. Il n'existe pas de culture de ces arbres.

II. 2.1 . Historique :

En Inde et au Népal, la noix de lavage (fruit de *Sapindus Mukorossi*) est employée depuis des siècles en tant que produit de lessive quotidienne. Les indiennes utilisaient les coques de ces noix pour se laver les cheveux, elles connaissaient le secret de fabrication d'une poudre obtenue en mélangeant la coque de noix de lavage à des plantes aromatiques. Les femmes fabriquaient ainsi un savon qu'elles utilisaient pour l'hygiène corporelle [17].

L'Algérie, au début du XXe siècle préconisait l'intensification du *Sapindus* (Journal la Quinzaine Coloniale de juin 1908). Culture de l'Olivier, du *Sapindus* et de l'Oranger en Algérie " Le distingué président, de la Société des Agriculteurs d'Algérie a longuement entretenu ses confrères des observations intéressantes agricoles qu'il a pu faire ces dernières années concernant la culture de ces végétaux. Il les engage fortement à, transformer progressivement leur culture de vignes et à établir les cultures intensives qui abrègent considérablement: des cultures d'attente. Il conseille la culture de l'olive dans les champs de vigne et la plantation en grand du Savonnier (*Sapindus*). Cet arbre est de grand avenir car sa zone de croissance est restreinte ».

II. 2. 2. classification botanique de *Sapindus Mukorossi* :

La classification adoptée actuellement est celle de (Schutti, 2006) :

Règne : planae

Sous règne : Tracheobionta

Division : Magnoliophyta

Classe : magnolipsida

Sous classe : rosidae

Famille : sapindaceae

Genre : sapindus

Espèce : sapindus mukorossi

II. 2. 3. Différentes espèces du genre *sapindus* :

Le nombre d'espèces de *sapindus* est sujet à controverse, particulièrement en Amérique du nord, où seulement trois espèces sont reconnues qui sont *Sapindus Saponaria*, *Sapindus Mukorossi* et *Sapindus Trifoliatus*. (Tableau II.1).

Tableau II.1 : différentes espèces du genre *Sapindus* :

Non de l'espèce	Répartition
Sapindus delavayi	Chine
Sapindus emarginatus	Asie du sud
Sapindus mukorossi	De sud de la Chine à l'Himalaya
Sapindus saponaria	L'archipel des Florida keys, les Antilles et en Amérique centrale
Sapindus trifoliatus	Sud de l'Inde et au Pakistan

II. 2 .4 . Description :

Le *Sapindus Mukorossi*, est un arbre à feuilles caduques (figure II.1)



Figure II.1 : arbre du *Sapindus Mukorossi*

Le tronc est dressé, de 4 à 5 m de haut, avec un diamètre d'environ 5m, et une longévité de 70 ans. Le savonnier est ainsi un arbre excellent à planter au bord des boulevards [18].

L'écorce est grise quand la plante est jeune, et elle est foncée quand la plante est adulte, l'aubier est rougeâtre, compact et fort dur, il faut de bonnes haches pour l'abattre, on s'en sert à faire des rouleaux de moulins, il est difficile de trouver un meilleur bois pour cet usage [18]

Le fruit apparait en juillet/août et munit avant novembre/décembre. Ce sont de petits fruits de 2 à 2.5 cm de diamètre [19].

Le fruit est doté d'une fine peau, de couleur jaune verdâtre au début (figure II .2), puis jaune marronné de plus en plus foncé en murissent (figure II .3).



Figure II .2 : fruit immatures



Figure II .3 : fruits mures

II. 2 .5 . Composition des fruits de *Sapindus Mukorossi* :

D'après (Brahman et al. 1996) les majeurs composants du péricarpe du fruit de *Sapindus Mukorossi* sont :

Saponosides (saponines)	20-30 %
Sucres	10 %
Mucilage	20 %
Triglycérides (acides gras)	23 %
Cellulose	10-15 %

Les saponines représentent un pourcentage assez élevé de la composition des fruits de *Sapindus Mukorossi*.

Les molécules de saponines sont extrêmement complexes (hétérosides appartenant aux triterpènes cycliques ou aux stéroïdes).

On peut définir les saponines comme des entités chimiques constituées :

- d'une partie lipophile appelée aglycone, génine ou sapogénine, variable selon le type de saponine. Les saponines triterpènes sont acides et les stéroïdes neutres.
- d'une partie hydrophile ou chaîne osidique (glycone). La figure II-4 (Mahato et Kundu, 1994) illustre cette composition

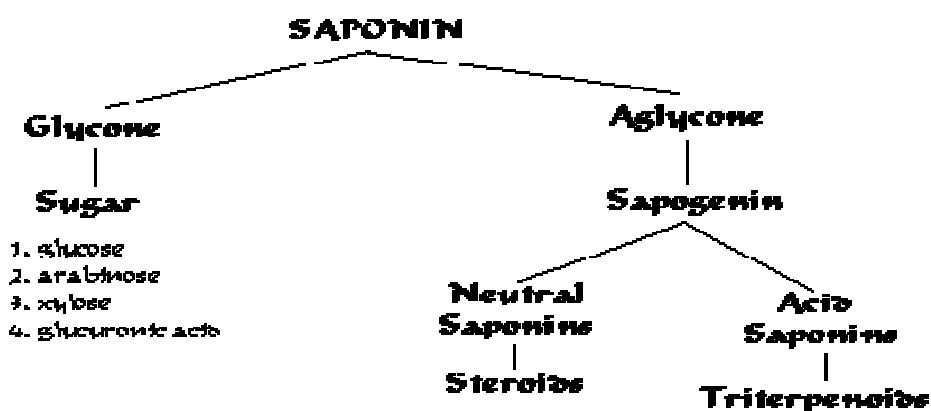


Figure II-4 : composition des saponines.

Leur propriété détergente est le résultat d'une combinaison de composants lipophiles et hydrophiles. C'est à dire qu'une partie de la molécule est soluble dans l'eau et l'autre dans la graisse.

Cette Propriété permet l'émulsion, capable d'arracher la graisse aux vêtements, à la peau ou aux objets en général. En plus d'être toutes plus ou moins des détergents doux et d'excellents agents moussants, leurs caractéristiques moléculaires expliquent les propriétés variées des saponines : elles sont émoullientes et astringentes, ont des propriétés anti-oxydantes, anticancéreuses, anti-inflammatoires, anti-cholestérolémiques, antibactériennes, antifongiques, insecticides.

Chapitre III :
Généralités sur le phénomène d'adsorption

III. 1. Généralités sur le phénomène d'adsorption:

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans les effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [20]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [21]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

III. I. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [22]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [23]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

III. I. 2. Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures plus basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [23]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [20]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

III. 2. Description du mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La(figure III.1) 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.

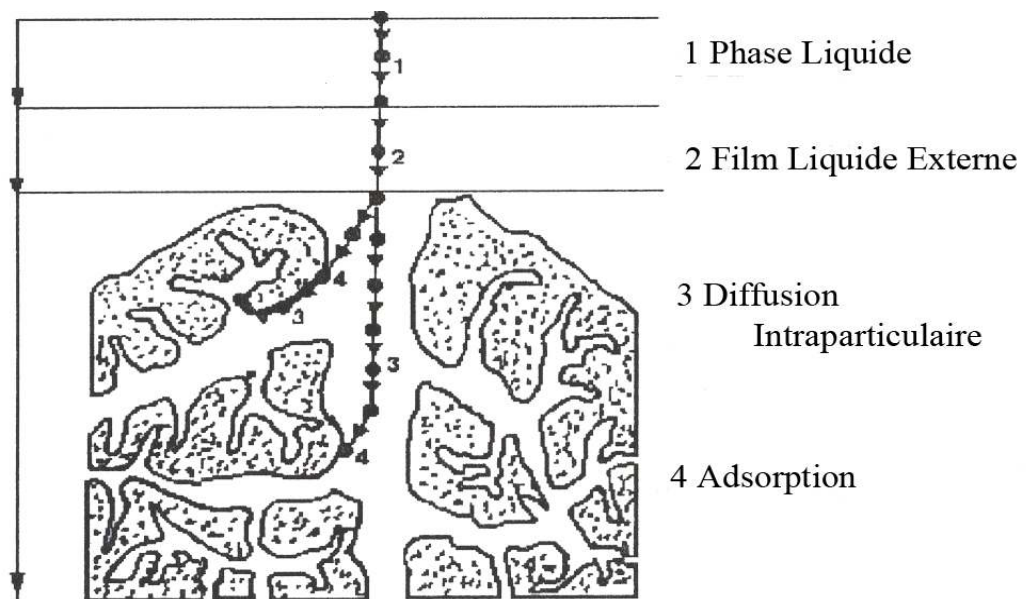


Figure III.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [24].

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

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

III. 3. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât 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 existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III . 3 . 1 . Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure III.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

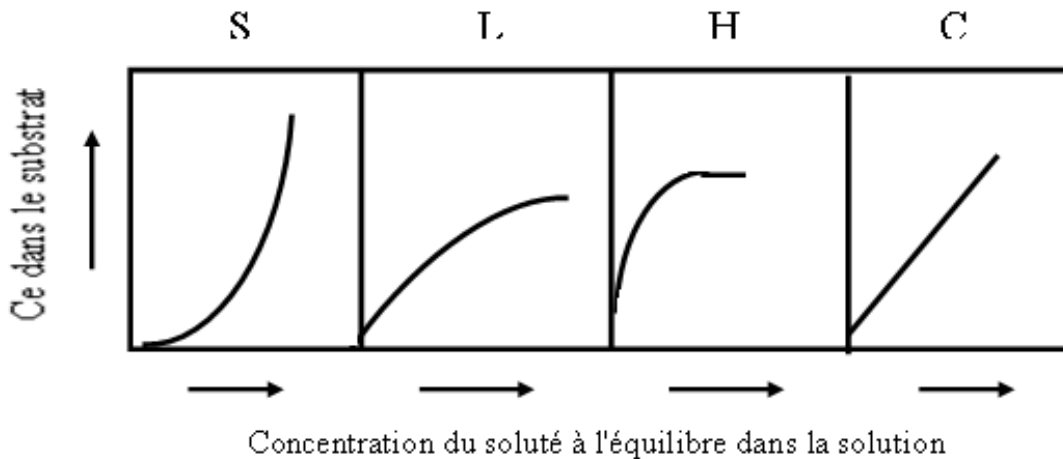


Figure I.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [25].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [25]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

III. 3. 1. 1. Classe L :

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

III. 3. 1. 2. Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [26].

III . 3. 1. 3. Classe H :

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [26].

III. 3. 1. 4. Classe C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [26].

III. 4. Modèles d'isothermes :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les deux principales lois utilisées.

III. 4. 1. Isotherme de Langmuir :

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

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre (C_e) du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [27]:

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

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ 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 .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [28]:

L'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

III. 4. 2. Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique.

Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [29]. Elle se présente sous la forme:

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

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et 1/n_f: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [27]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (\text{Eq.I.4})$$

En traçant ln Q en fonction de ln C_e, on obtient une droite de pente 1/n_f et d'ordonnée à l'origine ln K_f.

III. 5. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

➤ **Solubilité :**

D'après la règle de Lundeniu : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. »

D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [30].

➤ **Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuses, hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est important avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, aluminium..., etc). [31]

➤ **pH :**

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

➤ **La température :**

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température 5-20 °C. [32]

➤ **La concentration :**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée. [33]

➤ **nature de l'adsorbant :**

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité. [34]

➤ **surface spécifique :**

la surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. [34]

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV. 1. Objectifs :

Nous avons réparti notre travail pratique en deux étapes essentielles :

- élaboration et caractérisation du matériau adsorbant à partir de la matière végétale *Sapindus Mukorossi*
- élimination de deux colorants (anionique et cationique) par le procédé d'adsorption moyennant ce matériau et étude de l'influence de paramètres opératoires : pH, rapport solide/ liquide,etc.

IV. 2. Dispositifs expérimentaux :

IV. 2. 1. Dispositifs d'extraction de la matière bioactive:

Dans une première étape, la matière bioactive a été extraite de la matière première (écorces du fruit *Sapindus Mukrossi*, les montages utilisés pour cette opération sont :

- Dispositif d'extraction « Soxhlet ». (Annexe, figure-1)
- Dispositif de filtration sous vide. (Annexe, figure-2)

IV.2.2. Dispositifs d'adsorption :

L'étude de l'adsorption des colorants sur les différentes formes de la matière végétale, et de l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique en utilisant « batch method », le dispositif est montré sur (la figure IV. 1) ci-dessous :

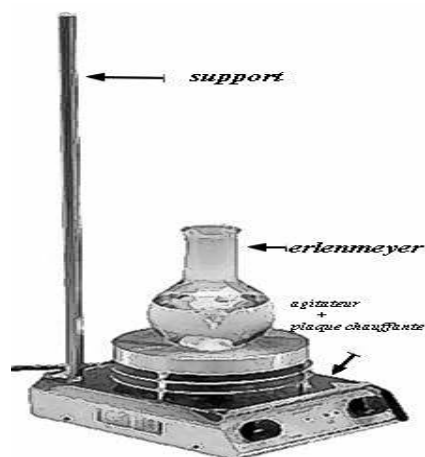


Figure IV. 1 : dispositif d'agitation (adsorbant+adsorbat).

Le système ainsi conçu permet d'assurer une bonne agitation et un meilleur contact entre adsorbât-adsorbant, en évitant toute décantation de l'adsorbant. La température est maintenue constante durant toute l'expérience, en raison de son effet sur le phénomène d'adsorption.

IV.3. Réactifs utilisés :

Les produits chimiques utilisés durant notre étude n'ont subi aucune purification préalable et sont regroupés dans le tableau ci-dessus

Tableau IV-1 : Les produits chimiques utilisés

Produit chimique	origine	Pureté(%)	destination
Bleu de méthylène	Henkel	99	Soluté d'adsorption
Eosine	Henkel	99	Soluté d'adsorption
Hydroxyde de sodium	Merck	99	Ajusteur de pH
Acide chlorhydrique	Merck	99	Ajusteur de pH
Acétate d'éthyle	Henkel	98	Extraction
n-butanol	Fluka	98	Extraction
méthanol	Fluka	98	Extraction

IV. 4. Choix des adsorbats :

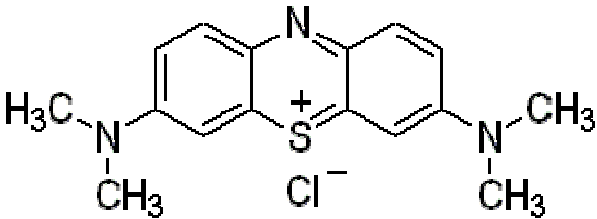
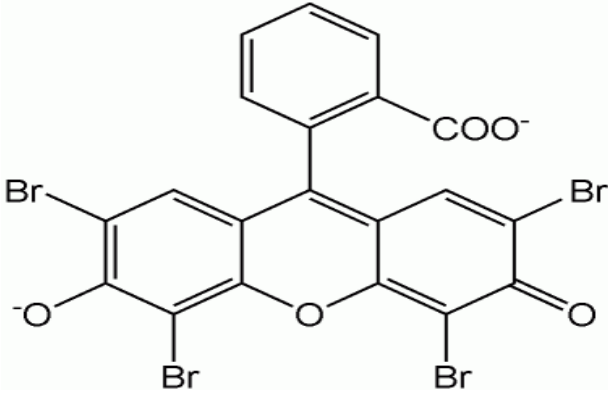
Nous avons examiné l'adsorption sur le support végétal de deux colorants à savoir le Bleu de méthylène et l'Eosine.

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible simple.
- Modèle de structure différente : cationique pour le Bleu de méthylène et anionique pour l'Eosine.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés des deux adsorbants étudiés :

Tableau IV -2 : caractéristiques des colorants étudiés

Colorant	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	S (g·L ⁻¹)	λ _{max} (nm)	pKa
BM+		319,852	50	663	>12
Eosine		691,91	—	505	4.2

IV. 5. Méthode d'analyse :

IV. 5. 1. Spectroscopie UV-Visible :

Les absorbances des solutés utilisés ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre de type « SCHIMADZU 1700 » équipé de cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

IV- 5-1 préparation des solutions et méthode de dosage :

Pour évaluer les quantités de colorants adsorbés, une courbe d'étalonnage a été préalablement établie

On prend 0.02g et 0.01g respectivement pour BM et l'Eosine qu'on dilue dans 1000 ml d'eau distillée, on obtient une solution à 20mg/l pour le BM et 10mg/l pour l'Eosine.

Les solutions diluées avec des concentrations différentes sont préparées à partir de la solution initiale en utilisant la formule $C_i V_i = C_t V_t$ sachant que :

C_i : la concentration initiale de la substance (mg/l)

V_i : volume de la substance initiale (ml).

C_t : la concentration de la solution étalon (mg/l).

V_t : volume total de la solution préparée (ml).

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

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L$$

Avec:

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

L : L'épaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté

Les courbes d'étalonnage des deux colorants sont données dans l'annexe (fig. 3,et 4).

A partir des courbes d'étalonnage on peut déterminer les coefficients d'extinction molaire des réactifs :

- Pour le BM :

$$\epsilon = 0.153 \text{ l.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

- Pour l'Eosine :

$$\epsilon = 0.139 \text{ l.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

On peut calculer la concentration de la substance dans la solution à partir de l'équation :

$$C = (A) / (\epsilon)$$

Et on suit l'évolution de la concentration des volumes prélevés.

IV. 5. 2. Calcul des quantités adsorbées :

La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-VIS. La quantité du colorant adsorbé (Q_{ads}) est donnée par la relation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq}) / R$$

Qads : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C0 : Concentration initiale en mg/l.

Ceq : Concentration à l'équilibre en mg/l.

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l).

- Taux de décoloration E(%)

$$E (\%) = 100 * (C0 - Ceq) / C0$$

IV. 6. Méthodologie des expériences et préparation du support :

IV.6. 1.Préparation du support :

Les fruits du *Sapindus Mukorossi* d'origine végétale ont été cueillis des arbres qui se trouvent dans la commune de Bousmail, la cueillette a été faite au mois de mars 2011. La quantité récoltée est de 2500g.

Après avoir dénoyauté le fruit, le péricarpe est récupéré et séché à l'air libre pendant 10 jours, puis broyé dans un mortier, et ensuite tamisé dans le but d'obtenir des particules les plus fines possibles.

Avant son utilisation, le matériau a subi une décoction ensuite filtré par sous vide pour récupérer à la fin un matériau qui a été séché à 105°C pendant 24 heures dans une étuve du type (HERAEUS) et conservé à l'abri de l'humidité.

IV. 6.2. Essais préliminaires :

Dans le but de déterminer la meilleure façon de décoloration de l'eau, nous avons essayé les fruits du *Sapindus Mukorossi* sous trois formes :

- Saponine sous forme de solution, obtenue par extraction.
- Saponine pure sous forme de poudre.
- Reste de la matière végétale après filtration sous vide.

IV. 6. 2. 1. Extraction de la solution saponine par filtration sous vide :

➤ Principe :

Le principe de cette extraction repose sur la récupération de la solution saponine, donc il s'agit de séparer un solide d'un liquide dans lequel il ne se dissout pas.

➤ Mode opératoire :

- Après avoir versé 100 g d'écorce de saponine broyé et tamisé ($d > 0.035$ mm) dans 1L d'eau distillée, on fait une décoction à 60°C.

- puis on la refroidit et à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide, on filtre notre solution et le filtrat est alors récupéré, On obtient une solution légèrement colorée jaune.

IV. 6. 2. 2. Extraction de la saponine pure :

➤ Principe :

Le but de cette méthode est d'extraire une poudre pure de saponine, pour ce faire, on procède en premier lieu à faire une extraction avec un dispositif Soxhlet en utilisant comme solvant le méthanol.

➤ Mode opératoire :

- Après extraction, le résidu obtenu est séché à l'air libre et dissous dans 50 ml d'eau distillée et mis dans une ampoule à décanter.
- On ajoute 50 ml de diéthyl-éther, et on agite fortement.
- On laisse décanter, et on garde la phase aqueuse et on met à coté la phase organique.
- Après avoir ajouté une autre fois 50 ml de diéthyl-éther, on récupère à nouveau la phase aqueuse.
- Une solution saturée de n- butanol – eau, avec un volume (100-100) ml est préparée.
- On lave la phase aqueuse avec 50 ml de la solution n-butanol- eau quatre fois successives, on garde à chaque fois la phase alcoolique du butanol .
- La phase butanol est lavée avec 30 ml d'eau distillée.
- On garde la phase butanol qu'on évapore dans un rota vapeur type [Laborda – 401 efficient] à 55 °C pendant 2h.
- On obtient ainsi la saponine pure qui est séchée à l'étuve pendant 24h à 60 °C, ensuite elle est récupérée sous forme de poudre.

IV. 6. 2. 3. Résidu de la matière végétale après filtration sous vide:

Après avoir filtré notre solution par filtration sous vide, on récupère le reste de la matière végétale

qui est séché dans l'étuve à 105°C pendant 24h. Ensuite, on fait un autre tamisage (0.5mm < d < 0.6 mm).

Remarque :

Tous les produits préparés seront mis en contact avec des volumes de 100 ml de Bleu de méthylène pour une durée de 60 min, à des quantités suivantes :

- La solution de saponine extraite : **10 ml**

- La saponine pure : **0.5 g**
- Le reste de la matière végétale : **0.5 g**

IV. 7. Caractérisation d'adsorbant :

IV. 7.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge :

Dans le but de d'identifier les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge. La figure (IV -3) correspond au spectre d'absorption IR de l'écorce traitée du *Sapindus Mukorossi* utilisé lors de cette étude.

L'analyse IR réalisée avec un appareil (FTIR Shimadzu – modèle M 850) a montré une bande large à 3420.89 cm^{-1} qui correspond à une liaison O-H (avec liaison H), une liaison C=O d'aldéhyde saturé à 1731.90 cm^{-1} , une bande à 1635.94 cm^{-1} qui correspond à une liaison C=C (dans un cycle), une bande à 1255.67 cm^{-1} attribuée à une liaison P-OR du phosphonate, et un pic à 1050.80 cm^{-1} qui correspond à une liaison O-C d' Acides carboxyliques. La présence de ces groupements confirme la structure chimique variée de cet adsorbant et par conséquent les interactions qui peuvent se produire avec les colorants. Le tableau ci-dessous regroupe les différentes liaisons observées avec les types de vibrations et l'intensité correspondante.

Tableau IV -3 : Principales bandes d'absorption IR de l'écorce traitée du fruit *Sapindus Mukorossi*

Nombre de bande (cm^{-1})	Liaison	Intensité	Classe fonctionnelles
3420.89	liaison O-H (avec liaison H)	F	Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)
1731.90	liaison C=O (aldéhyde saturé)	F	Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)
1635.94	liaison C=C (dans un cycle)	M	Alcènes (vibrations d'élongation)
1255.67	liaison P-OR	F	Phosphonate
1050.80	liaison O-C	F	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)

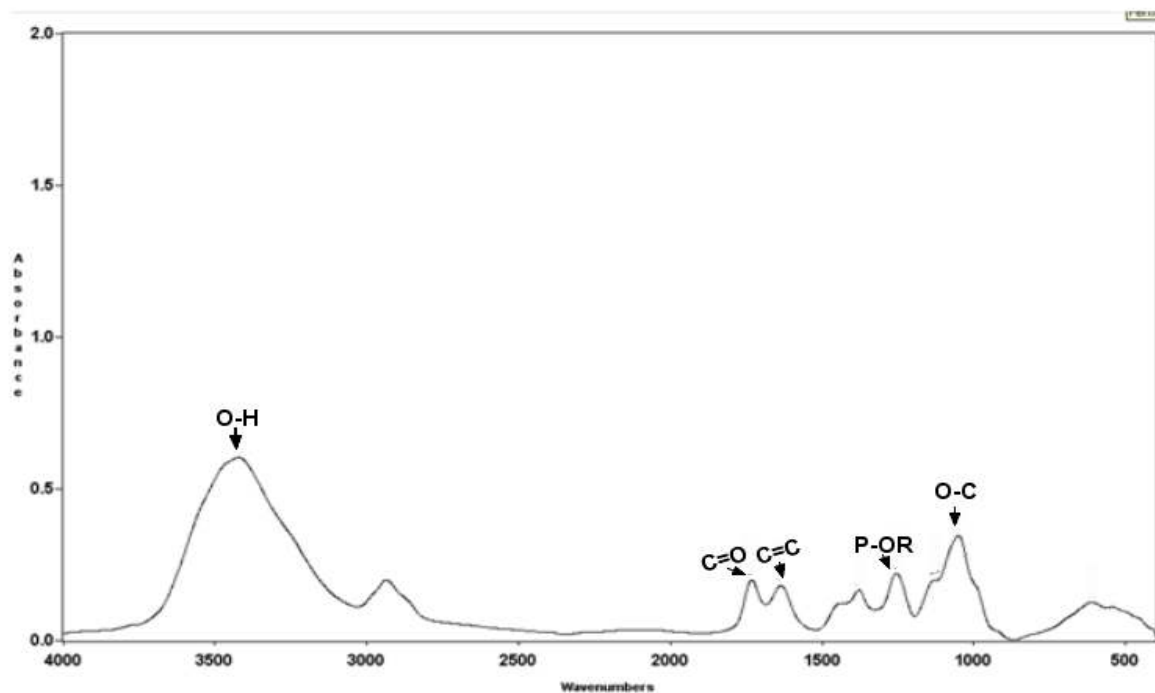


Figure IV -2 : Spectre IR de l'écorce traitée du fruit *Sapindus Mukorossi*

IV. 7.2. Caractère acido-basique :

Le caractère acido-basique du matériau adsorbant a été déterminé selon une procédure expérimentale simple. Différentes quantités du M.V.T de l'écorce du fruit de *Sapindus Mukorossi* ont été introduites dans 100 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 30 minutes. La mesure du pH de la solution obtenue après filtration (diamètre des pores 0,45 μm), a montré que ce support avait un caractère acide. Cependant cette acidité augmente au fur et à mesure que la masse du matériau accroît (figure IV -3).

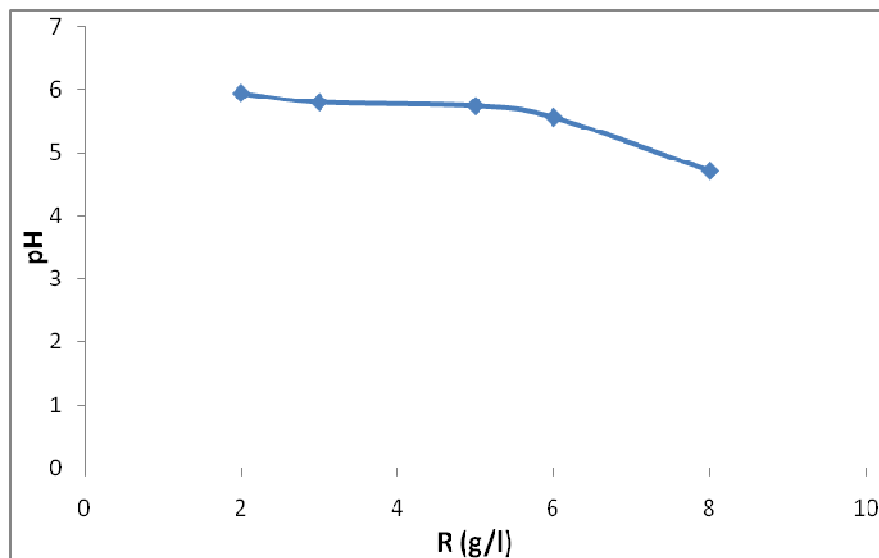


Figure IV -3 : Influence de la masse d'adsorbant sur le pH

IV .8.Les paramètres d'adsorption :

a)-Détermination du temps de pseudo équilibre :

L'étude de l'adsorption des colorants sur l'écorce traitée des fruits du *Sapindus Mukorossi*, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

L'étude de la cinétique a été réalisée en batch à 20 °C, et en milieu dispersé en mettant en contact l'adsorbant de quantité connue : 0.5g avec le colorant en milieu aqueux de volume : 100 ml et de concentration de 20 mg/l pour le BM, et 10mg/l pour l'éosine

Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique, les échantillons sont collectés à des intervalles de temps (de 3 à 120 min), à l'aide d'une micropipette, puis filtrés à l'aide des membranes de 0.45 µm de porosité.

b)-Influence de la quantité initiale d'adsorbant :

L'effet de la masse initiale de la MVT a été étudié au pH de la solution, à température ambiante, à une vitesse d'agitation de 400 t/min et à des masses initiales de 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 et 1.5g respectivement

c)-Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec une suspension qui contient 100 ml de chaque colorant (BM ou Eosine) et des masses (m) d'adsorbant qui varient de 0.05g à 0.5g.

Les solutions ainsi obtenues ont été placées sous agitation pendant un temps de contact moyen de 80 min pour le Bleu de méthylène et 120 min pour l'Eosine. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de 0.45 µm et les filtrats obtenus sont analysés par spectroscopie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées. La température est fixée à 25°C à l'aide d'un bain marie et un thermomètre, le pH de la solution a été maintenu.

e) Effet de la température :

L'étude de la variation de la température a pour but de déterminer la température idéale pour le meilleur rendement d'élimination par le procédé d'adsorption. Pour ce fait, le contact adsorbant-adsorbat est réalisé dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les températures choisies sont respectivement: 21, 25, 35,45°C.

Chapitre IV : matériels et méthodes

La température est fixée à l'aide d'un bain marie et un thermomètre, le pH initial est maintenu.

Chapitre V : Résultats et discussions

V. 1. Les essais préliminaires :

La (figure V-1) représente les rendements d'élimination du colorant selon les différentes formes de saponines préparées qui ont été mises en contact avec un volume de 100 ml de Bleu de méthylène.

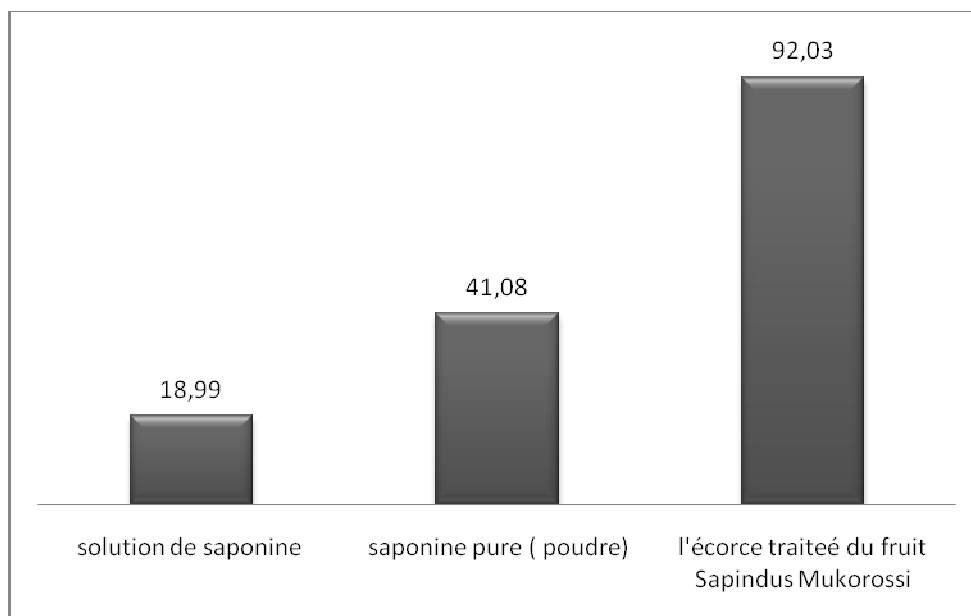


Figure V-1 : Rendement d'élimination selon la forme du produit préparé.

➤ Remarque :

Les essais préliminaires ont été effectués sur le Bleu de méthylène, pris comme référence.

D'après le diagramme ci-dessus, on observe bien la forte affinité du Bleu de méthylène pour l'écorce traitée du fruit *Sapindus Mukorossi* par rapport aux autres produits utilisés, soit un pourcentage de 92 % d'élimination.

Compte tenu de ce résultat, la MVT du fruit *Sapindus Mukorossi* a été utilisée comme adsorbant pour la suite des expériences. En effet, ce pourcentage d'élimination élevé justifie bien ce choix.

V. 2. Cinétique d'adsorption :

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que :

De la mise en contact d'une suspension d'adsorbant avec un colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les figures (V

-2 et V-3) montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre finalement l'équilibre.

- Pour le BM la réaction d'adsorption se fait en trois parties :
- $0 \text{ min} < t < 40 \text{ min}$: durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
 - $t > 40 \text{ min}$: le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus au cours du temps.

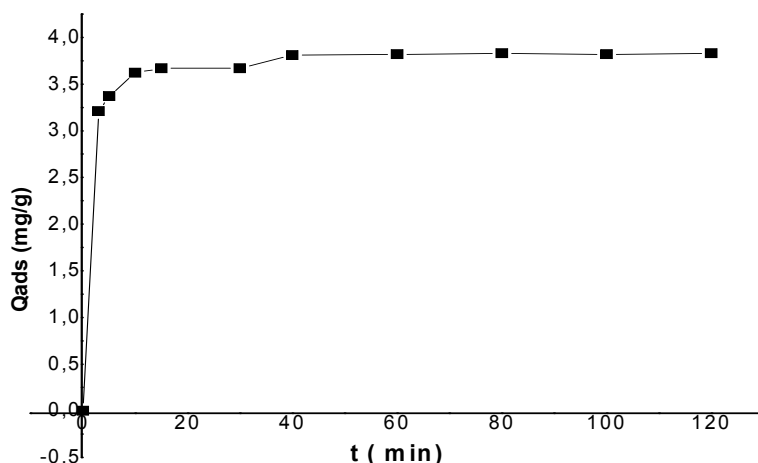


Figure V-2 : Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène, $[C_0] = 20 \text{ mg/l}$
 $R(s/l) = 5 \text{ g/l}$; pH initial ; 'T' ambiante

Nous en concluons que, dans ces conditions, le pseudo-équilibre est atteint après un temps de 40 min, et qui correspond à une élimination quasi totale de ce colorant, soit 95 % environ. Ce qui démontre donc la forte affinité de ce substrat pour ce support

- Pour l'Eosine :

La figure ci-dessous représente la cinétique d'adsorption de l'Eosine en fonction du temps.

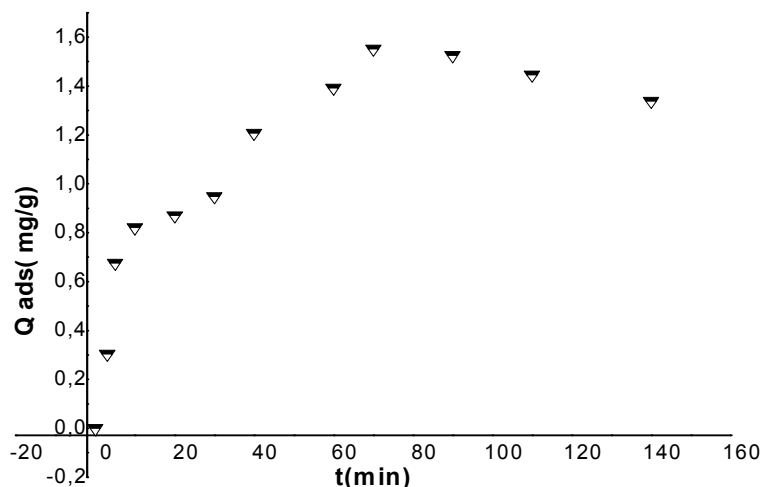


Figure V 3 : Cinétique d'adsorption de l'Eosine , $[C_0] = 10 \text{ mg/l}$,
 $R(s/l) = 5\text{g/l}$; pH initial ; 'T' ambiante

La courbe ci-dessus indique que la vitesse d'adsorption de ce colorant est moins rapide au début de la réaction que pour le Bleu de méthylène. Néanmoins il ya une augmentation considérable dans l'intervalle de temps compris entre 20 et 70 min, ce dernier temps représente le temps de pseudo d'équilibre pour ce colorant, avec un taux d'élimination de 78.58 %.

Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (140 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage d'élimination de ce composé qui met en évidence une probable saturation des pores.

Ce temps de contact sera pris comme temps de pseudo-'équilibre pour les autres expériences d'adsorption.

Ainsi, on peut conclure que comparativement au Bleu de méthylène, l'Eosine possède une affinité relativement faible vis-à-vis de l'écorce traité du fruit de *Sapindus Mukorossi*.

Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorbant utilisé a une affinité plus grande pour les colorants cationiques (Bleu de méthylène) par rapport au colorant anionique (Eosine).



Figure V-4 : décoloration du Bleu de méthylène (de $t=0$ à $t=80$ min)

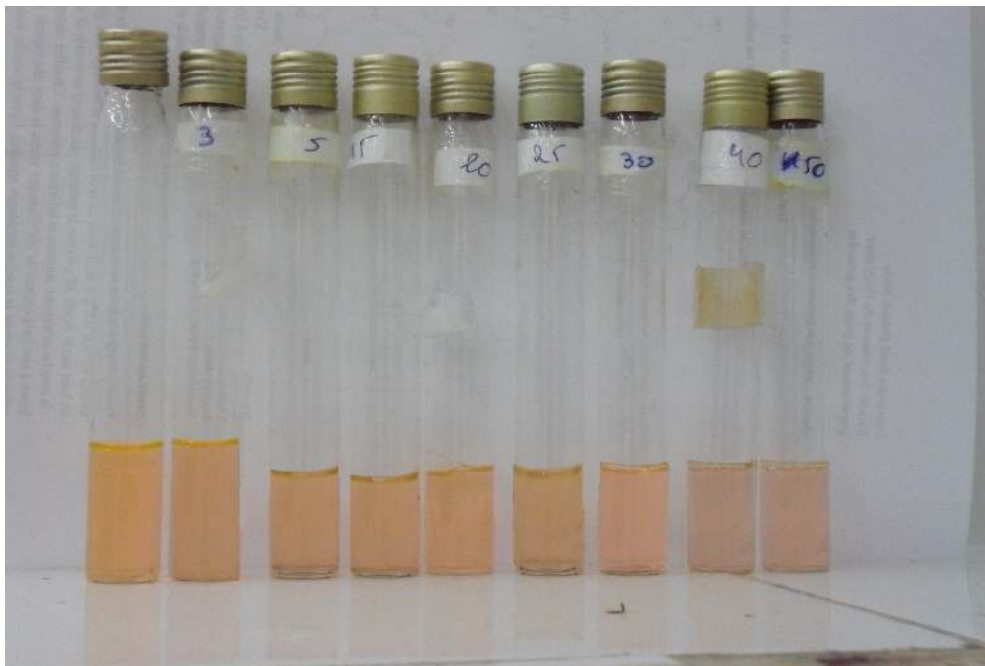


Figure V-5 : décoloration de l'Eosine ($t=0$ à $t=50$ min)

V. 2. 1. Modélisation de la Cinétique d'adsorption:

L'étude cinétique d'adsorption des deux colorants sur le matériau est liée au transfert de la matière à l'interface solide/ liquide qui est une région caractérisée par toutes les résistances dues au film.

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo second ordre.

Les constantes de vitesse d'adsorption des colorants sur l'écorce traitée du fruit de *Sapindus Mukorossi* pour le pseudo premier, et second ordre sont déterminées graphiquement à partir des équations suivantes :

- L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme :

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \dots\dots\dots \text{Eq (V-1)}$$

Avec q_e et q (mg/g) respectivement les quantités de colorants adsorbées à l'équilibre et à un temps 't', et k_1 (min⁻¹) est la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

Le tracé de $\log_{10}(q_e - q)$ en fonction du temps donne une forme linéaire (figure V-5). La valeur de k_1 a été calculée à partir de la pente de cette droite.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad \dots\dots \text{Eq (V-2)}$$

Avec k_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \dots\dots\dots \text{Eq (V-3)}$$

La constante « k_{ads2} » peut être déterminée à partir de la pente de la droite $1/(q_e - q)$ en fonction du temps (figure V-6).

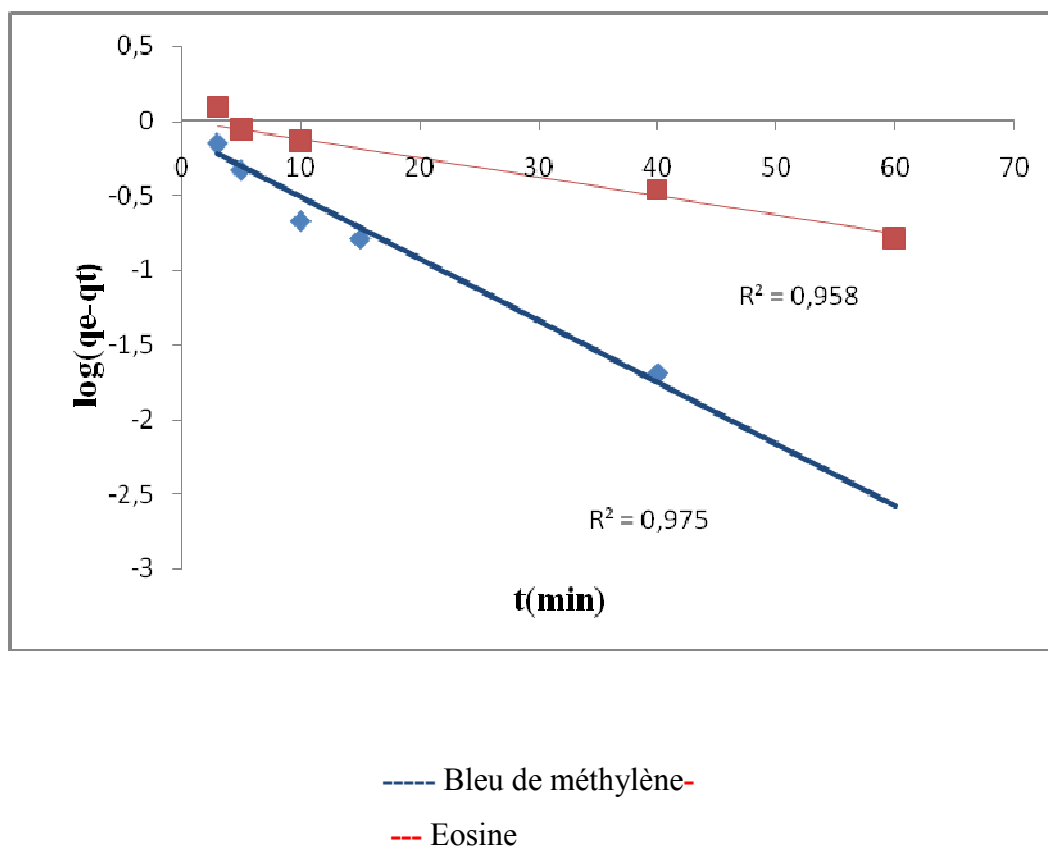


Figure V-6 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre

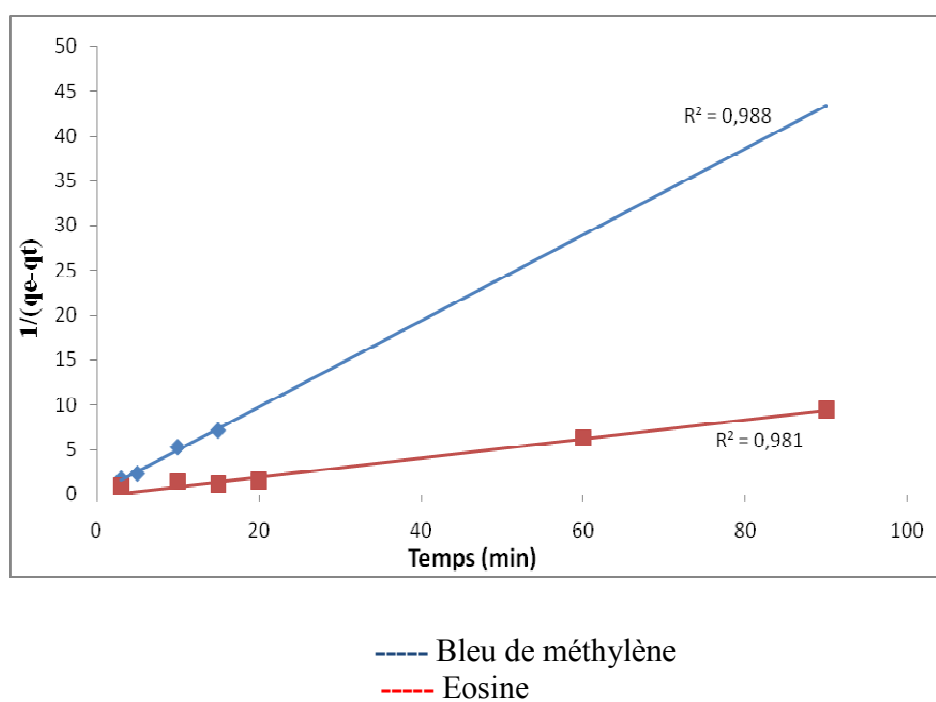


Figure V-7 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est rassemblé dans le tableau ci-dessous :

Tableau V-1 : Constantes cinétiques d'adsorption des deux colorants pour les deux modèles

Colorant	Pseudo-premier ordre	Pseudo-deuxième ordre
BM	K ads (min-1) = 0.103 R² = 0.975	K ads (mg/g.min-1) = 0.481 R² = 0.988
Eosine	K ads (min-1) = 0.027 R² = 0.958	K ads (mg/g.min-1) = 0.108 R² = 0.981

Ce tableau montre que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du deuxième ordre était plus proche à 1 que ceux du modèle du premier ordre pour les deux colorants.

Donc le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

Ce modèle cinétique du deuxième ordre décrit bien la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et c'est le cas des deux colorants utilisés.

V. 3. Influence du rapport R (S/L) :

L'examen de l'influence du rapport (m/v) sur la capacité d'adsorption des deux colorants consiste à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration des deux colorants constants en solution. La (figure V -8) représente les résultats obtenus au cours de ces expériences.

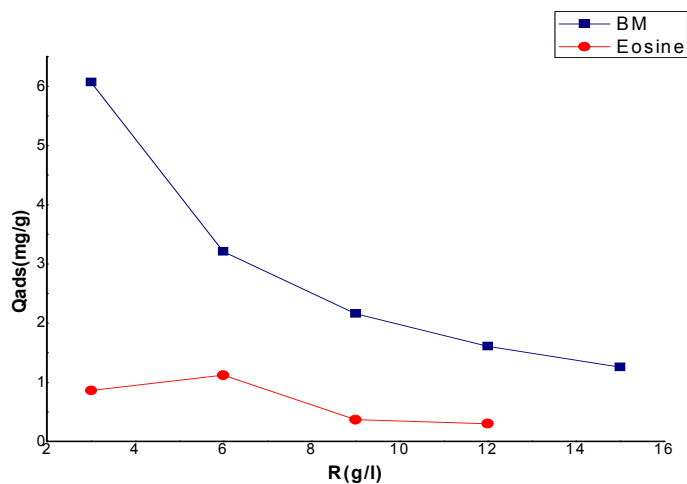


Figure V -8: Quantité de colorants adsorbée en fonction du rapport (masse d'adsorbant /volume de la solution).

Les deux courbes montrent que les quantités retenues sont maximales pour les faibles rapports, à savoir 3g/l pour le Bleu de méthylène et 6g/l pour l'Éosine et diminuent avec l'augmentation de ce rapport pour se stabiliser à grandes valeurs.

Cette variation est due à une augmentation de l'aire superficielle libre d'adsorbant pour les faibles rapports. En effet, la diminution de la concentration de la suspension d'adsorbant, entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse.

Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

Di Toro et al. [35] et Severston et al. [36] ont attribué cette diminution à une désorption de la fraction labile du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaire quand la masse d'adsorbant augmente.

D'autre part, Van Hauff et Andreus [37] expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long.

V. 4. Effet du pH sur l'adsorption :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. C'est la raison pour laquelle, dans

toute étude relative à l'adsorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans nos expériences, nous nous sommes proposés de suivre l'effet du pH sur le processus d'adsorption des deux colorants.

Les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption des deux colorants en solution aqueuse sont représentés graphiquement dans la figure (V -9) :

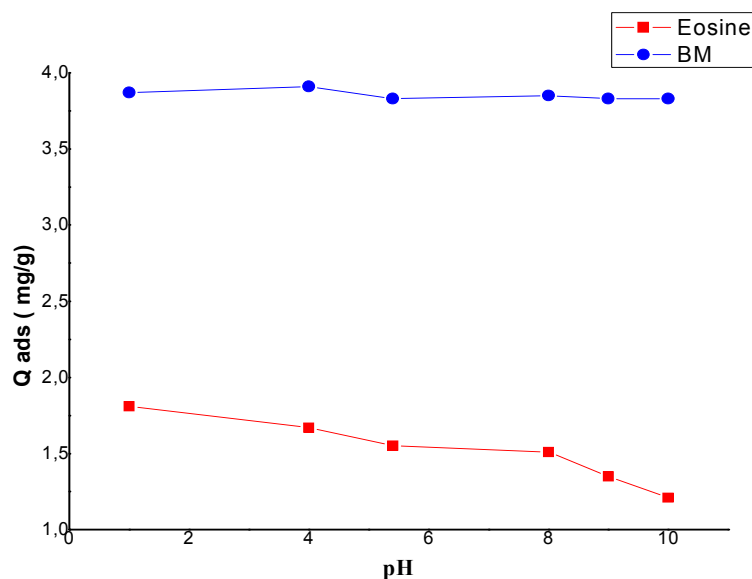


Figure V -9 : Effet du pH sur l'adsorption des deux colorants

Au regard des courbes données dans la figure (V -9), nous pouvons remarquer que :

- Pour le Bleu de méthylène, les résultats observés ont montré que la capacité maximale n'a pas subi de variation notable, que ce soit en milieu basique ou en milieu acide. Ce qui indique d'une part, que le processus de fixation ne procède pas par une réaction d'échange et que, d'autre part, il ne se produit aucune réaction de compétition entre les ions H⁺ et les cations du colorants pour les sites d'adsorption du support.
- Concernant l'Eosine, l'étude de l'influence du pH a montré qu'il y a une meilleure adsorption

Chapitre V : Résultats et discussions

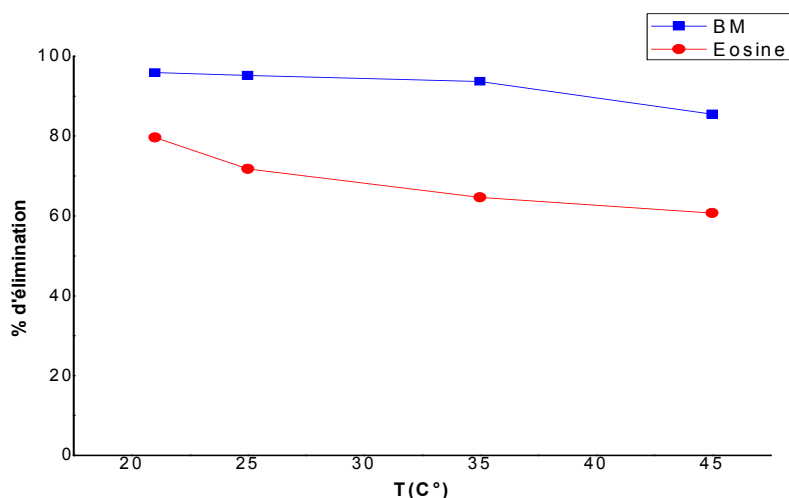
dans le milieu très acide (pH=1). D'autre part la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH et la diminution devient remarquable dans le milieu très basique (pH>8).

Cela peut être interprété par le fait que le point de charge nulle de l'adsorbant est probablement proche de la valeur 8.

Donc, on peut conclure que pour des valeurs de pH supérieures à pH (point de charge nulle) la surface se charge négativement et pour des valeurs de pH inférieure, elle se charge positivement. Par conséquent, les interactions adsorbant-adsorbat pour l'Eosine dans les milieux basiques sont défavorisées par les forces répulsives qui existent entre les groupements COO⁻ de la molécule du colorant, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface de l'adsorbant chargée négativement. Ce qui explique la diminution des quantités adsorbées.

V. 5. Influence de la température :

Il est important de comprendre l'influence de la température lors de l'adsorption des colorants, La figure (V-10) montre la variation du pourcentage d'élimination en fonction de la température à pH initial pour chaque colorant.



Figures V-10 : Effet de la température sur l'adsorption des deux colorants

Compte tenu des deux courbes représentées sur la figure (V-10), nous pouvons observer que l'augmentation de la température ne favorise pas le phénomène d'adsorption. En effet, les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte de façon négative ce processus. Ainsi, il y a une diminution du pourcentage de décoloration de 7.92 % pour le Bleu de méthylène et de 18.9 % dans le cas de l'Eosine dont une chute de 11.25 % dans la gamme de température de 25° à 45°C, à noter que la gamme de température prise est de 21 à 45°C.

Cette diminution d'adsorption est due éventuellement à une distorsion de certains sites chimiques dans la surface disponible de l'adsorption sous l'effet de l'augmentation de la chaleur dans l'étape de désorption.

En effet, les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides sont aussi importantes et sont favorisées par l'augmentation de la température.

Remarque : nous avons remarqué au cours de cette expérience que le mélange (adsorbant/adsorbat) devient très turbide ceci est due éventuellement à la libération des saponines restant dans l'adsorbant.

Donc, il est intéressant de noter que le chauffage défavorise la rétention de ce colorant. Ainsi, d'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [38] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), soit endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les enthalpies d'adsorption ont été calculées en utilisant la formule suivante [39]:

$$q_e = (q_e)_0 \exp \left[- \left(\frac{\Delta H}{RT} \right) \right] \dots\dots\dots \text{Eq (V-4)}$$

La transformation linéaire de cette équation exprimée par $\ln(q_e)$ en fonction de $(1/T)$, (Figure V-11, V-12), donne une ligne droite dont la pente est égale à $-\Delta H/R$. A partir des données obtenues, les enthalpies d'adsorption calculées sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V-2. Les enthalpies d'adsorption des deux colorants

Colorants	ΔH° (kJ/mol.)	R^2
Bleu de méthylène	-3.05	0.967
Eosine	-27.53	0.983

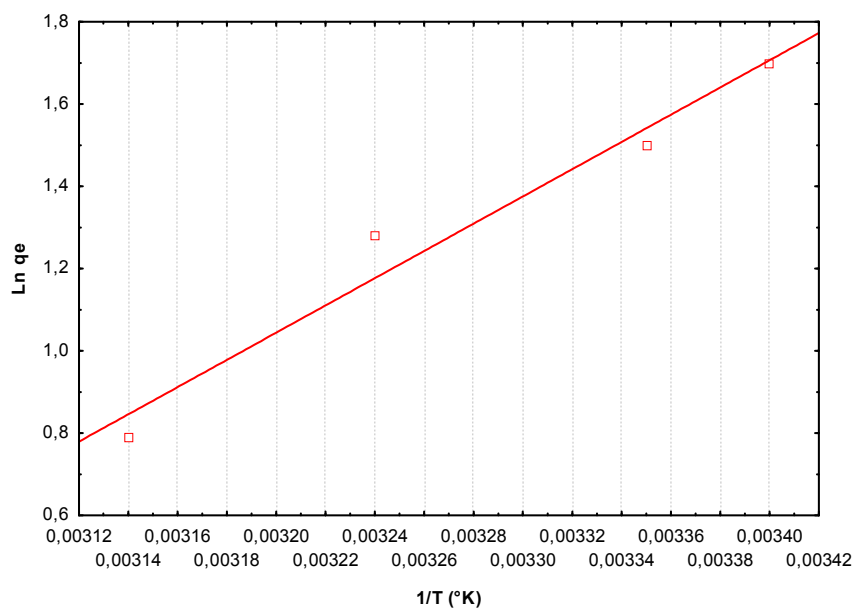


Figure (V-11): Tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $1/T$ pour l'Eosine

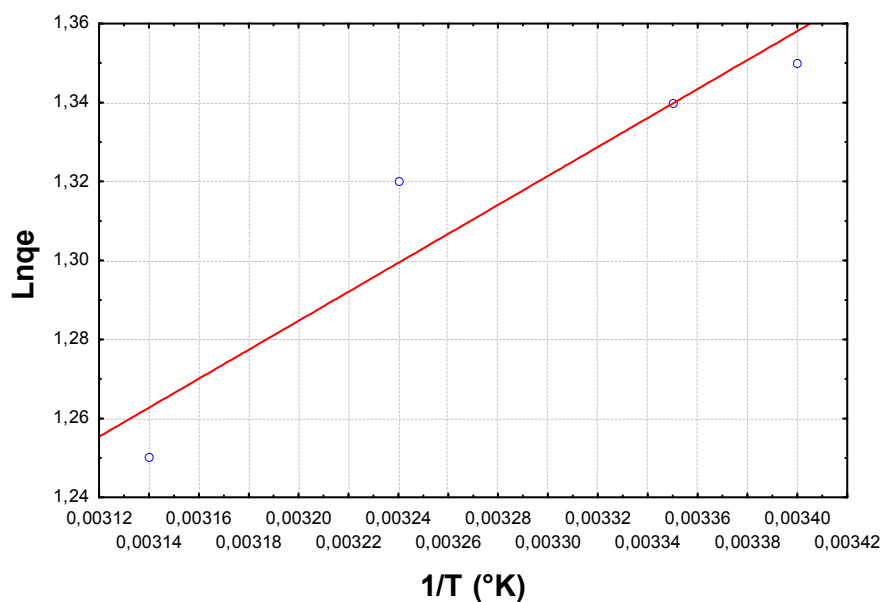


Figure (V-12): Tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $1/T$ pour le Bleu de méthylène

D'après les courbes obtenues dans les figures (V-11 ; V-12) la transformation linéaire de l'équation (V-4) a donné des droites avec des bons coefficients de corrélation.

Les valeurs des enthalpies d'adsorption sont négatives ($\Delta H^\circ < 0$), ce qui indique que le processus de sorption est exothermique.

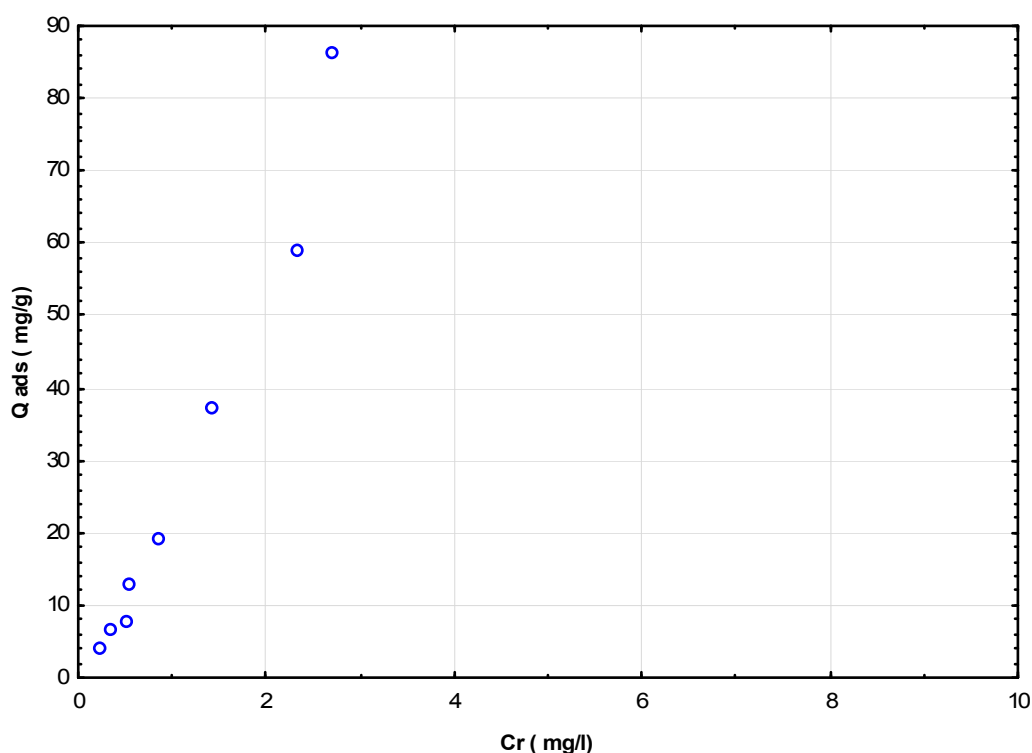
Les sorptions de nature physique ou chimique peuvent être classées, dans une certaine mesure, suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. Il est admis que les forces de liaison < 84 (kJ/mol) sont généralement celles de l'adsorption de nature physique.

alors que les forces de liaison pour la chimisorption peuvent varier de 84 à 420 (kJ/mol) [38]. Sur cette base, l'adsorption des deux colorants sur l'écorce du fruit de *Sapindus Mukorossi* est qualifiée de processus physique.

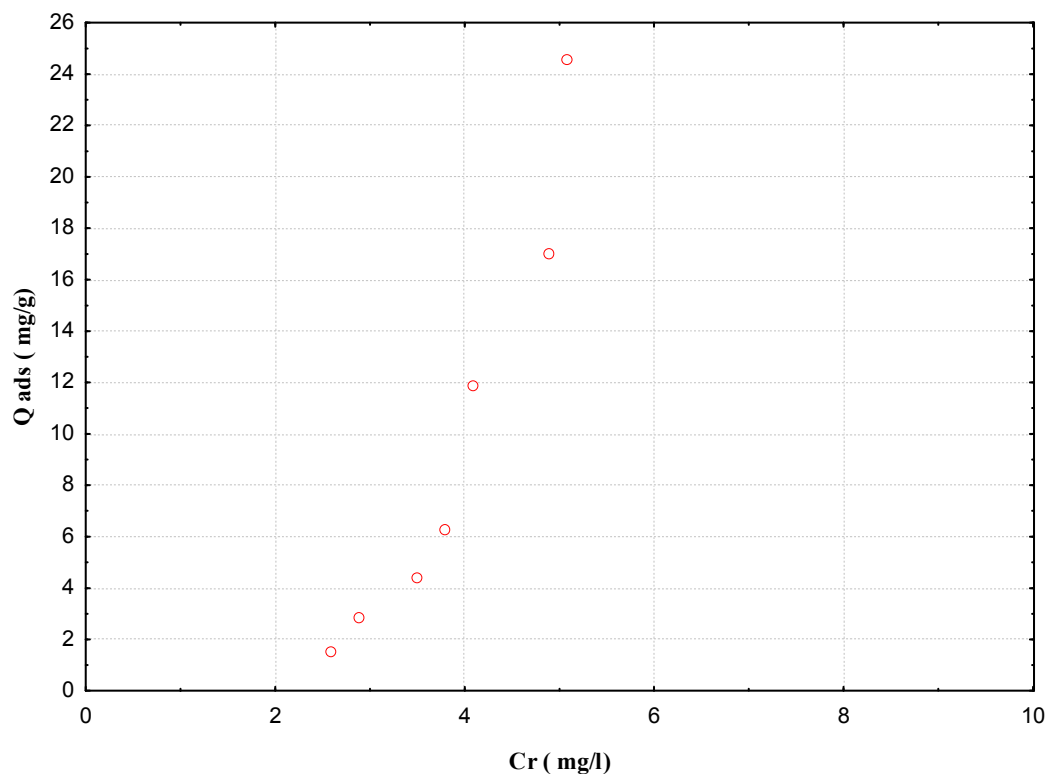
V. 6. Isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle très important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant respectivement.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorptions des deux colorants sont représentés dans les (figures V -13, V -14).



Figures V -13 : Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène



Figures V -14 : Isotherme d'adsorption de l'Eosine

Les isothermes d'adsorption du Bleu de méthylène et de l'éosine montrent que la quantité adsorbée est quasiment nulle à faible concentration de ces colorants en solution. Au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement.

De façon globale, ces isothermes montrent qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles [25].

Ce type d'isothermes résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être adsorbées en rangées ou en groupes [28], Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

De plus, les résultats obtenus, pour les deux colorants montrent clairement que le Bleu de méthylène est mieux adsorbé que l'Eosine.

V. 6. 1-Modélisation des isothermes d'adsorption :

La modélisation a été réalisée par le logiciel « STATISTICA – version 7.0) qui a servi à la détermination des différents paramètres liées à l'isotherme [40,41].

Les modèles retenus à l'issue d'une recherche bibliographique, et qui sont avérés très utilisés sont :

- Modèle de Langmuir
- Modèle de Freundlich
- Modèle de Langmuir-Freundlich
- Modèle de Redditch- Peterson

Le calcul des paramètres des différents modèles est effectué par l'utilisation d'un logiciel « STATISTICA 7.0 » à l'aide de son module « estimation non linéaire ».

Le principe de calcul des paramètres est basé sur des méthodes d'optimisation non linéaire, l'ensemble des méthodes est comme suit :

- Simplexe
- Quasi-newton
- Simplexe et Quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- Hooke-Jeeves et Quasi-Newton
- Rosembroock et Quasi-Newton

Le choix de l'une de ces méthodes s'avère nécessaire. Il est basé sur la convergence du système de résolution. En effet ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, avec un choix judicieux préalable du vecteur initial. Nous appliquons alors cette méthode de résolution non linéaire sur les résultats obtenus (isothermes d'adsorption) relatifs aux différents essais de fixation des colorants sur les différents adsorbants.

Les résultats d'ajustement sont présentés en termes de valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle.

Tableau V-3. Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption des deux colorants.

Modèles utilisés	Paramètres et valeurs			
	Bleu de méthylène		Eosine	
Modèle de Freundlich $Q=K \cdot C_r^{1/n}$	R^2	0.9913	R^2	0.9820
	K	22.82	K	0.033
	1/n	1.276	1/n	4
Modèle de Langmuir $Q = (Q_\infty \cdot K \cdot C_r) / (1 + K \cdot C_r)$	R^2	0,9584	R^2	0.688
	K	0.007	K	0.002
	Q_∞	4231.876	Q_∞	1609.44

Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner ceux qui sont les plus représentatifs, caractérisés par le meilleur coefficient de corrélation (R^2), d'une part, et représentant des paramètres caractéristiques ayant une signification physique, d'autre part.

En se basant sur le premier critère qui est le coefficient de corrélation le plus élevé, nous remarquons que le modèle de Freundlich paraît le plus représentatif pour les deux colorants. En effet, il donne un $R^2 > 0.9$.

De façon générale, l'isotherme obtenue avec les deux colorants sont de type S. Les valeurs de (1/n) pour le modèle de Freundlich sont supérieures à 1 ($n > 1$). Ceci caractérise une isotherme de type S et indique généralement que le micropolluant ne s'accroche au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées génèrent l'adsorption des molécules suivantes à cause de la compétition qui existe entre les deux.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a pour objectif l'étude de la rétention de deux colorants de deux classes différentes (anionique et cationique) sur un nouveau matériau d'origine naturelle, à savoir l'écorce du fruit du Sapindus Mukorossi : espèce végétale très disponible en Algérie

L'étude de l'influence de certains paramètres (pH, Température, isotherme, la masse du solide) sur la rétention de ces adsorbats a retenu notre attention.

L'étude de l'efficacité de cet adsorbant dans l'élimination des colorants nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- *Par étude cinétique, nous avons déterminé les temps de contact qui sont de 40 et 70 min obtenus respectivement avec le Bleu de méthylène et l'Eosine. Donc la rétention du colorant cationique semble être plus rapide qu'un colorant anionique.*
- *La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique a montré qu'elle obéit au modèle du second ordre pour les deux colorants.*
- *L'étude de la variation du pH a montré que ce dernier paramètre n'a pratiquement pas d'effet sur le Bleu de méthylène que ce soit en milieu basique ou en milieu acide. En revanche pour l'Eosine l'adsorption en milieu acide est nettement meilleure.*
- *les isothermes d'adsorption des deux colorants sont de type S, ce qui peut signifier que l'adsorption est coopérative, et l'étude de la modélisation nous a permis de conclure que le modèle de Freundlich s'avère le plus représentatif dans l'adsorption des molécules de Bleu de méthylène et l'Eosine sur les écorces du fruit de Sapindus Mukorossi.*
- *L'augmentation de la température a un effet négatif sur le processus d'adsorption des deux colorants, ce phénomène est probablement dû à des forces de répulsion qui sont favorisées par l'élévation de la température. Ainsi les enthalpies d'adsorption négatives ($\Delta H^\circ < 0$) montrent que le processus de sorption est exothermique.*

Les valeurs <84 (kJ/mol), indiquent qu'il s'agit d'une physisorption.

*L'ensemble de ces résultats montrent que les écorces du fruit du *Sapindus Mukorossi* offrent un grand potentiel pour l'élimination des colorants, surtout les cationiques. En effet, on a constaté que le colorant cationique (BM+) s'adsorbe plus facilement que le colorant anionique (Eosine).*

En plus, l'abondance naturelle de ce matériau peut offrir un nouveau support d'adsorption écologique qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

En perspective, ce travail est très loin d'être achevé, il serait intéressant de poursuivre cette recherche en examinant particulièrement les points suivants :

- ❖ Etude de la texture de cet adsorbant pour expliquer le mécanisme d'adsorption et les paramètres responsables de la rétention.*
- ❖ Tester l'efficacité de ce nouveau matériau pour d'autres polluants et plus particulièrement les métaux lourds.*
- ❖ Essais d'adsorption dans un mélange binaire et tertiaire.*
- ❖ Etude de la désorption du polluant pour envisager le recyclage de ce support adsorbant pour une autre utilisation.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [2] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [3] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [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] - Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).
- [7]- Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [8]- DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [9] - C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [10] - S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109-142.
- [11] - M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Environ. Technol. 15 (1994) 917-929.
- [12] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.
- [13] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [14] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Environ. Sci. Techn. 37(17) (2003)
- [15] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289-302.
- [16]. Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux ; *par* Elmyre CLERVIL *par* Elmyre CLERVIL
- [17] L'échardonnette Journal de l'ASAVPA de l'Aisne ; Octobre 2007 - N° 148
- [18] livre « LES PLANTES » Caratini. Edition 198
- [19] Daniel F. Chambliss, Russell K. *Schutt* Limited preview – 2006.
- [20] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.
- [21] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire1.
- [22] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.

- [23] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [24] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [25] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [26] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [27] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [28] P.C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry*, Ed., Marcel Dekker, NewYork, (1986) 353-419.
- [29] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Argon* 31 (1980) 239-257.
- [30] f.edeline, « l'épuration physico chimique , theorie et technologie des eaux » ed. cebedoc sprl , liège , 1998.
- [31] - N.NAIB, « Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de gripon d'olive , modélisation par les plans d'expérience » mémoire de magistère , université m'Hamed bougara, Boumerdes , 2006
- [32] C.Cardot, « Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques , cours et problèmes résolus »Ed.Ellipses, 1999
- [33] Lecloirec.C, Lecloirec.P, Elmaghari.M, Morvan. J, Martin.G, *journal.Envi*(1983), 27
- [34] Jimmy. L, Humphre. Y, George.E, Keller. L, « Techniques sélection , dimensionnement », Dunod (2001)
- [35] D.M. Di Toro, J.D. Mahony, P.R. Kirchgraben, A.L. O'byne, L.R. Pascal, D.C. Piccirilli, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 55-61.
- [36] S.J. Serverston, S. Banerjei, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1690-1692.
- [37] P.L. Van Hoff, A.W. Andreus, in: R.A. Baker, (Ed). *Organic substances and sediments in Water: Processes and analytical*, Lewis, Michigan, 2 (1991) p. 149.
- [38] Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents A. Ramesh a, D.J. Leea,* , J.W.C. Wong b
- [39] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 23-30.
- [40] F.ZERMANE, “ Adsorption des acides humiques de l'eau de mer synthétique sur une bentonite Algérienne modifiée” thèse de magistère, Université SAAD DAHLAB- Blida (2005).
- [41] LOGICIEL “STATISTICA”; www.Statsoft.com

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	4
Tableau II.1 : différentes espèces du genre Sapindus	13
Tableau IV-1 : Les produits chimiques utilisés.....	24
Tableau IV -2 : caractéristiques des colorants étudiés.....	26
Tableau IV -3 : Principales bandes d'absorption IR.....	28
Tableau V-1 : Constantes cinétiques d'adsorption des deux colorants pour les deux modèles.....	39
Tableau V-2. Les enthalpies d'adsorption des deux colorants.....	43
Tableau V-3. Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption des deux colorants.	48

Liste des figures

Figure I -1 : molécule d'un colorant azoïque.....	6
Figure I -2 : molécule d'un colorant triphénylméthane.....	6
Figure I -3 : molécule d'un colorant xanthéne	6
Figure (1-4) : colorant C.I. Acid red	7
Figure (1-5) : colorant CI Basic green.....	7
Figure II.1 : arbre du Sapindus Mukorossi	13
Figure II .2 : fruit immatures.....	14
Figure II .3 : fruits mures.....	14
Figure II-4 : composition des saponines.....	15
Figure III.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption	17
Figure I.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i>	18
Figure IV. 1 : dispositif d'agitation (adsorbant+adsorbat).....	23
Figure IV -2 : Spectre IR de l'écorce traitée du fruit Sapindus Mukorossi	31
Figure IV -3 : Influence de la masse d'adsorbant sur le pH.....	31
Figure V-1 : évolution du rendement d'élimination selon la forme du produit préparé.....	33
Figure V-2 : Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène.....	34
Figure V 3 : Cinétique d'adsorption de l'Eosine.....	35
Figure V-4 : décoloration du Bleu de méthylène (de t=0 à t=80 min).....	36
Figure V-5 : décoloration de l'Eosine (t=0 à t= 50 min).....	36
Figure V-6 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre	38
Figure V-7 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.....	39
Figure V -8 : Quantité de colorants adsorbée en fonction du rapport (masse d'adsorbant /volume de la solution).....	40
Figure V -9 : Effet du pH sur l'adsorption des deux colorants.....	41
Figures V-10 : Effet de la température sur l'adsorption des deux colorants.....	42
Figure V-11 : Tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $1/T$ pour l'Eosine.....	44
Figure V-12 : Tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $1/T$ pour le Bleu de méthylène.....	44
Figures V -13 : isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène.....	45
Figures V -14 : isotherme d'adsorption de l'Eosine.....	46

Annexe

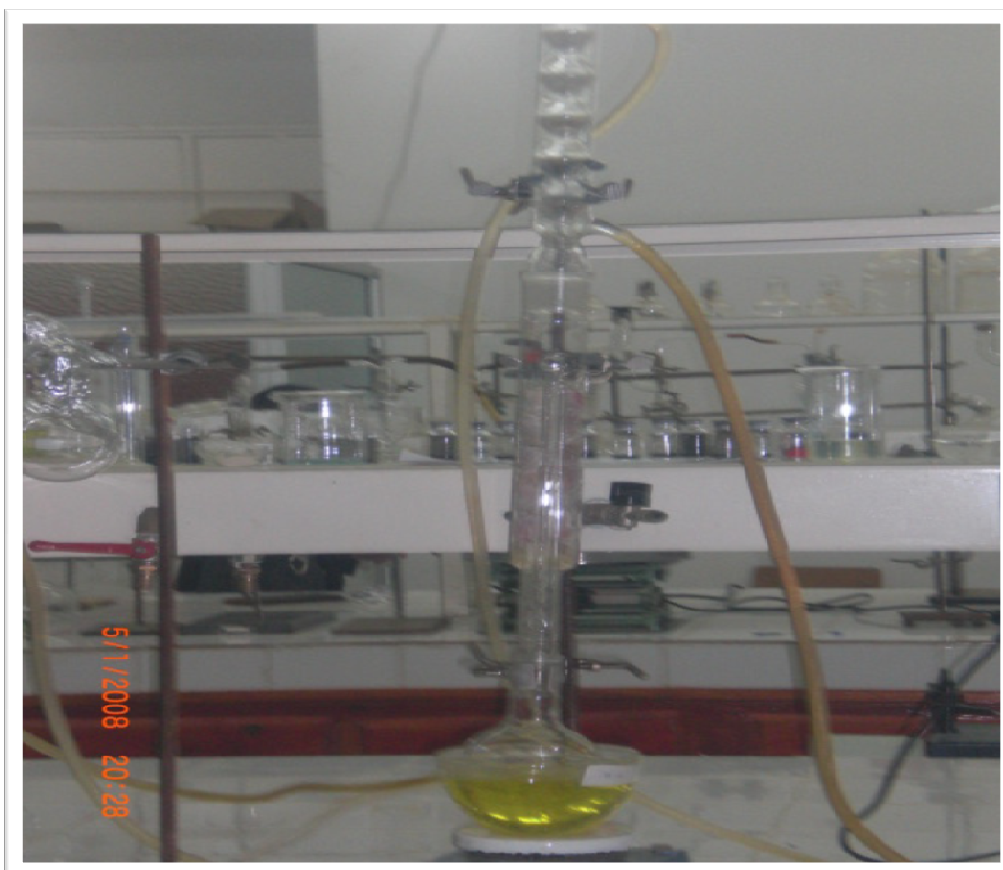


Figure (annexe -1) : Dispositif de soxhlet



Figure (annexe -2) : Dispositif de filtration sous vide

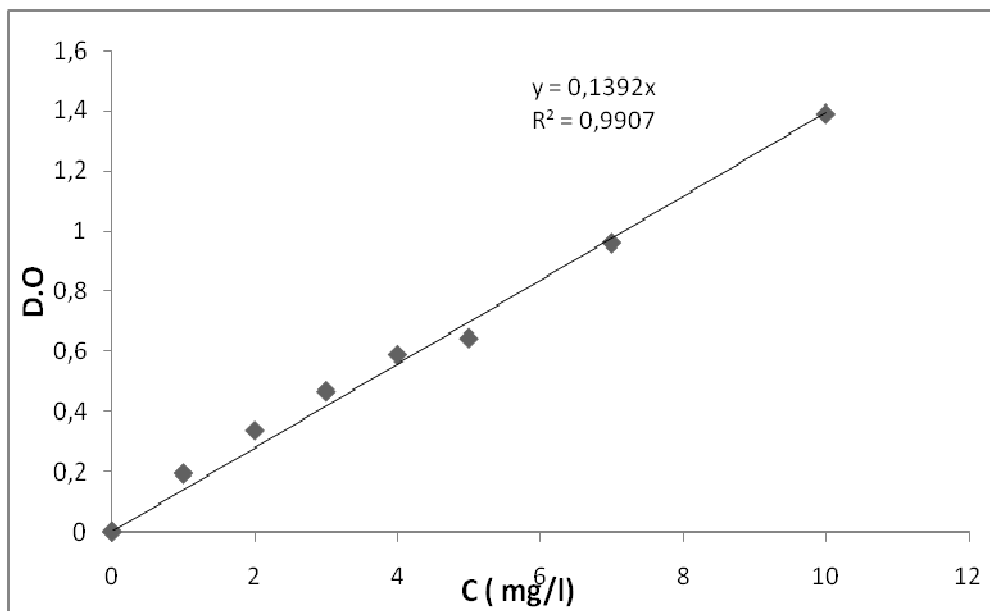


Figure (annexe -3) : Courbe d'étalonnage de l'Eosine.

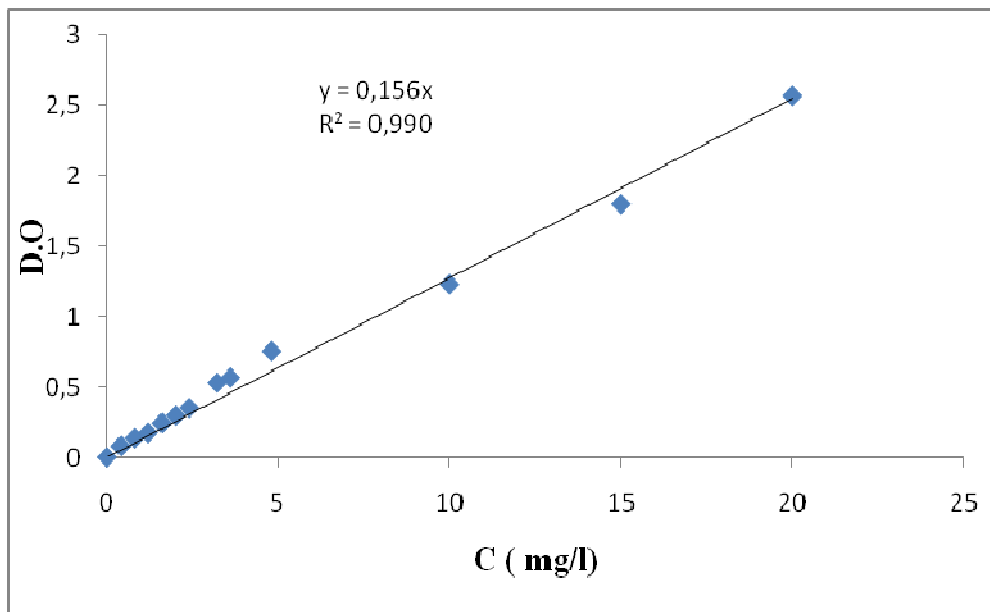


Figure (annexe -4) : Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.