

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



Université SAAD DAHLEB - BLIDA

Faculté des sciences et techniques

Département de Génie des procédés

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Science de l'eau et de l'environnement

Intitulé

**Valorisation d'un déchet d'origine végétal
(Ammodaucus Leucotrichus) pour l'étude du
l'élimination de bleu méthylène et du vert de
malachite**

Réalisé par :

Mr. Zaidi Amine

promoteur :

Dr. Hamitouche

Co-promoteur :

M^{eme}. Ait Mesbah.

Année universitaire : 2012-2013

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A BABA et YEMMA.

A la mémoire de ma grand-mère et de ma Tante (DIDA).

A mes frères : Farouk, Anis, Mourad et ma sœur Rym.

*A mes cousins : Ferhat, Samir (frère), samy et mes cousines Dania,
Manel et Iness.*

*A mes oncles : Omar, Rachid, Djamel, Lyes, Fares et ma tante
Ghania.*

*A tout mes amis de Bejaia surtout Rachid, de Ain Taya, Blida, city
01 et 02, et au MOBejaia,*

*A tout les membres de l'association BEGA et l'office du Tourisme
de Bejaia.*

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire du centre de recherche et d'analyse physico-chimique (CRAPC) du Bousmail.

Ainsi, qu'il me soit permis de remercier vivement monsieur Hamitouche et M^{me} Ait Mesbah pour le soin qu'ils ont pris de mon encadrement, la confiance qu'ils m'ont toujours accordée, les conseils qu'ils n'ont jamais cessés de me prodiguer et auprès de quels j'ai trouvé toute l'aide et tout le soutien.

Sans oublier bien sûr NADIA chargé de l'UV-Visible au sein de la division environnement du (CRAPC)

Je tiens également à remercier monsieur Houari chef du département de chimie industrielle et Mr. Bouras chef chargé de notre Master et tous les profs du département.

Je n'oublie pas tous mes amis et collègues pour leur soutien amical et moral, je cite particulièrement, Mr Bekhtari Mr Maskri, Mr Draï, Mr Benkacimi, Mr Mekkaoui et docteur Abidat, qu'ils soient assurés de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

INTRODUCTION

Plusieurs industries chimiques utilisent des colorants et des pigments pour colorer leurs produits finis. Ces derniers peuvent être inertes et non toxiques, mais la plupart d'entre eux sont indésirables à cause de leurs effets nocifs sur l'environnement.

La décoloration des rejets de l'industrie textile est souvent difficile car les colorants organiques ne se dégradent pas par les traitements conventionnels.

En conséquence, les industries rejetant des eaux colorées doivent les épurer avant de les rejeter. Pour cela plusieurs types de traitement ont été proposés notamment l'osmose inverse, la floculation/coagulation des matières colorantes, l'adsorption,....

Plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption de colorants sur divers matériaux. Cependant pour ces derniers se posent des problèmes de régénération et en particulier celui du coût des matériaux utilisés [1,5].

Dans ce contexte, la sorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux (déchets naturels) d'origine végétale qui sont souvent peu ou mal valorisés.

Dans cette optique, nous avons essayé d'évaluer la capacité d'un déchet végétale d'extraction de biosorber le bleu de méthylène et le vert de malachite souvent présent dans les effluents des usines textiles et tanneries. Dans ce but, l'influence de différents paramètres (concentration du matériau, concentration du colorant, pH et la vitesse d'agitation) ont été étudiés.

Cette étude est articulée autour de trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique où un bref rappel sur l'adsorption, le charbon actif et les colorants est donné.

Le protocole opératoire, la méthode d'analyse employée font l'objet du deuxième chapitre.

Le dernier volet du plan adopté sera consacré à l'analyse de la biosorption du bleu de méthylène et du vert de malachite par la biomasse végétale. L'étude paramétrique nous permettra de connaître les conditions optimales du pH et de la vitesse d'agitation ainsi que l'effet de la concentration de la biomasse, et des colorants.

Sur le plan fondamental, l'exploitation des résultats de l'étude cinétique mettant en évidence l'effet des paramètres retenus, nous permettra d'évaluer la réaction de fixation du vert de malachite et du bleu de méthylène, mais aussi, de considérer l'équilibre isotherme d'adsorption.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale des principaux résultats de cette étude et des perspectives futures.

I.1. HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [6].

I.2. GENERALITES

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité entre le colorant et la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques sont propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu biodégradables [7].

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 groupes chromophores.

La molécule colorante est un chromogène [8]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense (Tableau I.1).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupement se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9].

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

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

I.3. UTILISATION DES COLORANTS

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;

- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc,...). [10]

I.4. TRAITEMENTS DES COLORANTS

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [11] et Kurbus et al. [12] se divisent en trois types :

Biologique:

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

I.4.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des micro-organismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes.

I.4.1.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres micro-organismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [13]. 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 [14,15]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

I.4.1.2. Traitement anaérobie

En absence de l'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. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment

pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [16,17]. Venceslau et al. [18] 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 réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.4.2. Méthodes physiques

I.4.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [19].

I.4.2.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [20-22]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [23], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but 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 [22] à cause du prix des matériaux utilisés.

I.4.2.3. Méthode physico-chimique

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs 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 [11,24]. Par ailleurs, la coagulation – floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.4.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- ❖ le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ❖ le prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- ❖ le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- ❖ le post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [25].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le Chlore.

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [26]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [27] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels est cancérogènes pour l'homme.

I.5. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la

surface d'un solide [28]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [29]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique.

Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la **chimisorption** et la **physisorption**.

I.5.1. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

a) Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [30]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

b) Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [28-30]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles - dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals [30,31].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne 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 chimisorption faibles.

I.5.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide.

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.

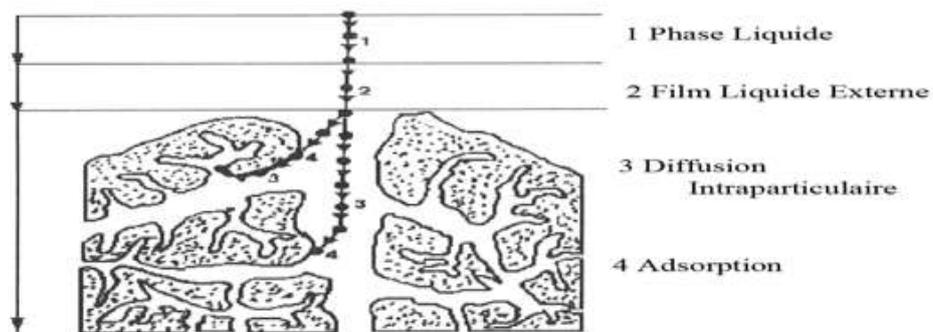


Figure I.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [32].

I.5.3. 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.

1.5.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

a) 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 [33].

b) 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 [33].

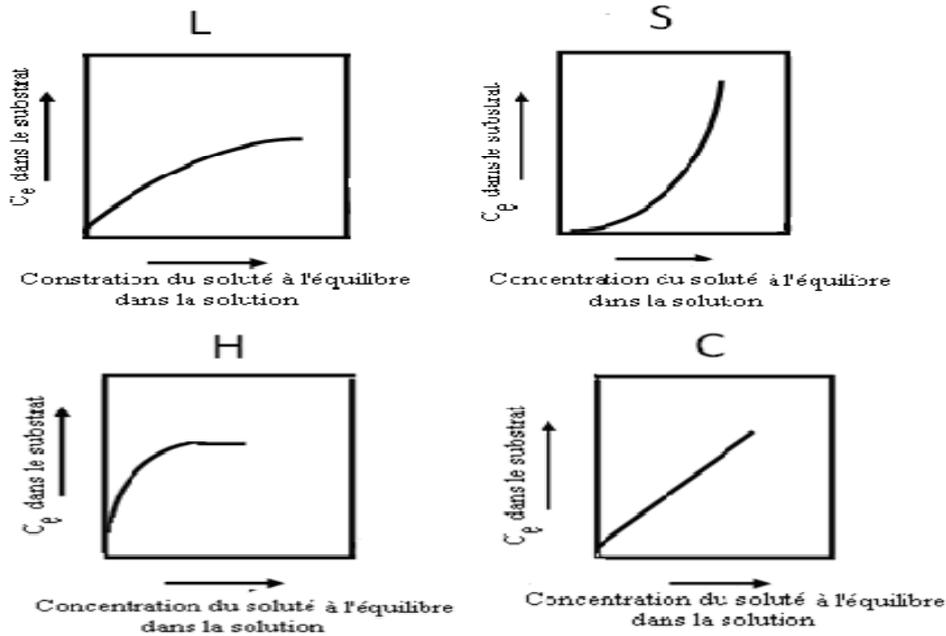


Figure I.2.classification des isothermes d’adsorption selon Giles et al [33].

c) 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 [33].

d) 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. [33].

1.5.3.2. 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 principales lois utilisées.

a) Isotherme de LANGMUIR

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

Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption, à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad (1)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [34]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{KQ_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, 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 monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [35].

b) Le modèle modifié de LANGMUIR pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications ont été suggérées.

La première explication est l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour ' p ' couples (b_i , $q_{m,i}$) chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$q = \sum_{n=1}^p \left(q_{m,i} \frac{b_i C}{1+b_i C} \right) \quad (3)$$

Mais plusieurs auteurs ont démontré qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer à priori l'existence de plusieurs types de sites. [36]

La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction q/C en fonction de q est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.

La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces. La modification de l'isotherme de Langmuir [37] donne l'équation :

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + b_i C_i + b_j C_j} \quad (4)$$

Cette équation a été généralisée pour une compétition entre q espèces.

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^a b_j C_j} \quad (5)$$

Selon la formule (3), la capacité de saturation q_m est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisée pour l'obtenir. Par contre la constante d'affinité b_i est dépendante de la compétitivité des espèces. [36]

c) 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 [30]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

K_f et $\frac{1}{n}$: 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 [38]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

d) Le model modifié de FREUNDLICH pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption soit sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique, par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich [39] généralement l'équation de Freundlich pour m espèces compétitives d'après l'équation suivante :

$$Q_i = K_i C_i (\sum_{j=1}^m a_{i,j} c_j)^{n_i-1} \quad (8)$$

Ou $a_{i,j}$ est le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j .

K_i et n_i sont les coefficients de l'isotherme de Freundlich de l'espèce i , obtenus de l'isotherme simple de Freundlich donc en système singulier. Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations, à l'adsorption des anions dans le sol, ainsi que pour l'adsorption des composés organique sur le charbon actif. [36]

I.5.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.

- le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- le matériau poreux est un complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro, méso-macro pores); la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;

- sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

1.5.4.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [40].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [41].

La loi de vitesse s'écrit:

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Avec:

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹),

t: le temps de contact (min),

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

L'intégration de l'équation (9) donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (10)$$

1.5.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [42]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

L'intégration de l'équation (11) donne:

$$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (12)$$

Avec :

k_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$),

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de T .

II.1. INTRODUCTION

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

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la biosorption du colorant bleu de méthylène et du vert de malachite sur un déchet d'origine végétal l'*Ammodaucus Leucotrichus*, qui est un biosorbant naturel qui est en abondance dans le désert Algérien (Sahara), on la utilise après avoir extrait l'huile essentielle, (sans traitement préalable).

II.2. MATERIAU BIOSORBANT

Ammodaucus leucotrichus est la seule espèce du genre *Ammodaucus* qui appartient à la famille des ombellifères, Il est endémique à l'Afrique du Nord (principalement le Sahara), y compris les îles Canaries, et originaire d'Algérie. Elle se plaît particulièrement dans les régions désertiques, souvent au pied d'une colline ou d'une dune. Elle a été décrite par Ernest Saint-Charles Cosson en 1875. (Figure II.1).



Figure II.1.Plante d'*Ammodaucus Leucotrichus*



Figure II.2. Fruit d'Ammodaucus Leucotrichus

II.2.1. Caractéristiques

Plante annuelle glabre de taille allant de 10 à 15 cm, à feuilles vertes très divisées en lanières fines. Les fleurs blanches en ombelle se transforme en un fruit ovale aplati recouvert de longs poils crépus, jaune-roux à la base puis blancs, après la formation des fruits, on verra l'ensemble de l'ombelle se replier vers le centre, ressemblant a un nid de oiseau, avec les graines a l'intérieur.

Le fruit dégage une forte et agréable odeur d'anis, et comprimés de 8-9 mm de long pour environ 4 de large, ils sont surtout densément couverts de longs poils soyeux.

II.2.2. Domaine d'utilisation

Cette plante est très appréciée et ramassée, ce qui tend à la raréfier. Elles constituent un présent de choix.

-On en parfume le troisième thé.

-Les fruits se croquent et parfument l'haleine.

-Antispasmodique, carminatif, antiseptique gastro-intestinale. Et traditionnellement utilisée contre les diarrhées infantiles

II.2.3. Préparation du matériau biosorbant

Dans notre étude on a utilisés un matériau naturel qui n'a subit aucun traitement, l'*Ammodaucus leucotrichus* a été collecté dans le Sahara d'Algérie, Ils ont été lavées, séchées, triées, afin d'obtenir un matériau homogène prêt à l'utiliser dans l'étude de la cinétique de la biosorption. (Figure II.2).



Figure II.3. Ammodaucus Leucotrichus prêt pour l'utilisation dans l'étude.

II.3. LES COLORANTS

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

II.3.1. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice Ci 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$, dont le nom officiel est 3,7-bis-(diméthylamino)phénazathionium et sa masse molaire est de **319,85 mol/g**. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876. (Figure. II.4)

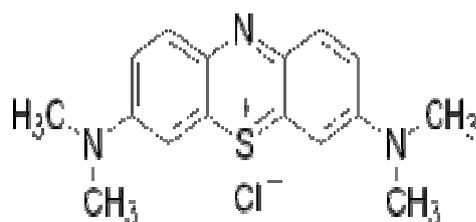


Figure II.4.formule développé de bleu de méthylène

II.3.1.1. Propriétés physiques

Une caractéristique intéressante de bleu de méthylène est sa propriété d'indicateur coloré. Indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.

II.3.2. Vert de malachite

Le vert de malachite ou bien le chlorure de diamidotriphénylcarbinol et est basique. C'est un triphénylméthane du groupe des rosanilines ; ces colorants n'existent qu'à l'état de sels, car leurs bases (carbinols) sont incolores. C'est un colorant nucléaire, de par son caractère basique, puissant et régressif. Il est parfois appelé vert d'éthyle. Sa formule est $C_{23}H_{25}ClN_2$, Et sa masse molaire est de **420 mol/g**. (Figure. II.5)

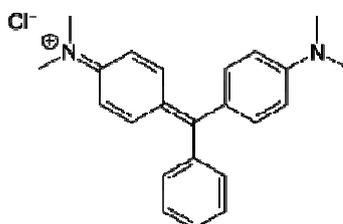


Figure II.5.formule développé du vert de malachite.

II.3.2.1. Propriétés physiques

La solution aqueuse du vert de Malachite a un goût légèrement amer.

Une caractéristiques intéressantes du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique).(tableau. II.1).

Tableau II.1. couleur du vert de malachite en milieu acide et basique.

Couleurs du vert de Malachite	Forme acide jaune	zone de virage 1 pH 0.2 à pH 1,8	forme classique bleu-vert	zone de virage 2 pH 11.5 à pH 13.2	forme basique incoloré
-------------------------------	-----------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------

II.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Cette partie décrit l'étude de la biosorption des deux colorants sur l'Ammodaucus Leucotrichus.

II.4.1. Préparation des solutions

Les solutions sont préparées dans de l'eau distillée en dissolvant les quantités requises de chaque colorant, sans purification préalable.

II.4.2. Déroulements des expériences

Les expériences ont été réalisées en « mode batch », méthode de simple équilibre : on prend un erlenmeyer de 250ml, et on mis dedans 100ml de solution du colorant (50 mg/l).

La solution du colorant est agité à l'aide d'un agitateur magnétique (hotplate stirrer SB 162-3 Stuart), selon différent paramètre opératoires (pH, vitesse d'agitation, concentration du colorant, masse de biosorbant) puis on effectue des prélèvements de la solution (1 ml) à l'aide d'une pipette de (5ml) a l'instant temps t , un prélèvement a l'instant t_0 , dès qu'on mis la solution en contact avec le matériau, on démarre notre chronomètre pour ensuite faire nos prélèvements a différent intervalle du temps (5mn, 10mn, 15mn, 20mn, 30mn, 40mn, 50mn, 60mn, 80mn, 120mn), puis on dilue 10 fois afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant, selon différents paramètre opératoire.

II.5. TECHNIQUE D'ANALYSE

II.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance

chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité i_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparait colorée) et restitue une intensité i du faisceau initial.

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

$$A = \log \frac{i_0}{i} = \epsilon.l.C \quad (1)$$

Avec:

A : Absorbance

ϵ : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (SPECORD°201 analytik jena), possédant une gamme spectrale de 600nm à 900nm avec une cellule en QUARTZ de 10mm on a pu déterminer la longueur d'ondes qui correspond au maximum d'adsorption, λ_{\max} est de l'ordre de 665,1nm et 624,9nm pour les colorant BM et VM dans l'ordre.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 10mg/l, les courbes d'étalonnage des deux colorants sont données par les courbes de la (figure II.6- II.7).

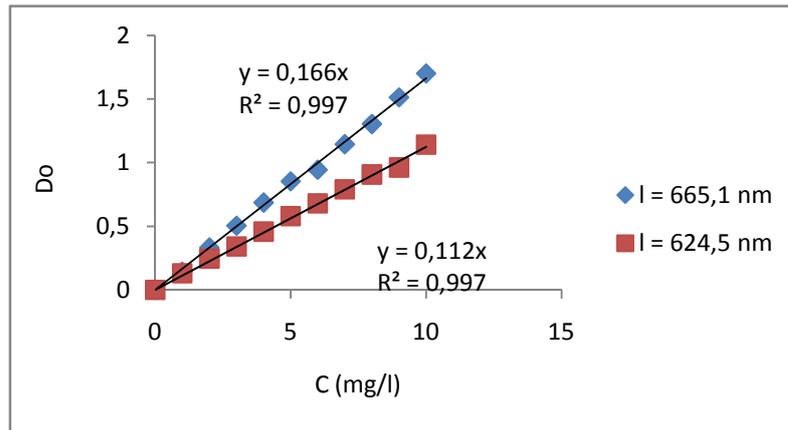


Figure II.6. Courbes d'étalonnage des deux colorants au maximum d'absorption de bleu de méthylène

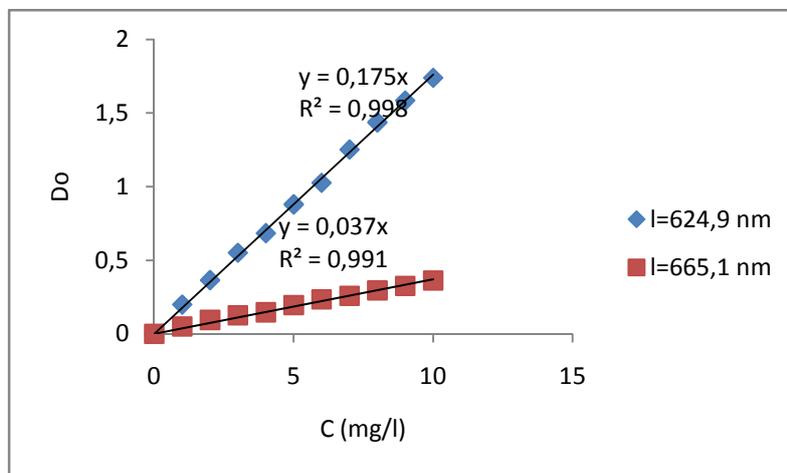


Figure II.7. Courbes d'étalonnage des deux colorants au maximum d'absorption du vert de malachite.

La détermination des concentrations dans le cas du mélange de deux colorants est faite de la manière suivante [43]:

$$C_b = \frac{(\epsilon_2^2 \cdot A^1 - \epsilon_2^1 \cdot A^2)}{(\epsilon_1^1 \cdot \epsilon_2^2 - \epsilon_2^1 \cdot \epsilon_1^2) \cdot l} \quad (2)$$

$$C_v = \frac{(\epsilon_1^1 \cdot A^2 - \epsilon_1^2 \cdot A^1)}{(\epsilon_1^1 \cdot \epsilon_2^2 - \epsilon_2^1 \cdot \epsilon_1^2) \cdot l} \quad (3)$$

Avec :

- C_b : Concentration du colorant (BM).

- C_v : Concentration du colorant (VM).

$-A^b$: Absorbance mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (BM).

$-A^v$: Absorbance mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (VM).

$-\varepsilon_1^b$: Coefficient d'extinction spécifique du colorant (BM) à son maximum d'absorption.

$-\varepsilon_1^v$: Coefficient d'extinction spécifique du colorant (BM) au maximum d'absorption du colorant (VM).

$-\varepsilon_2^v$: Coefficient d'extinction spécifique du colorant (VM) à son maximum d'absorption.

$-\varepsilon_2^b$: Coefficient d'extinction spécifique du colorant (VM) au maximum d'absorption du colorant (BM).

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

II.5.2. Calcul des quantités adsorbées

* Calcul des quantités adsorbées.

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq}) / R \quad (4)$$

* Pourcentage de décoloration.

$$P (\%) = 100 * (C_0 - C_{eq}) / C_0 \quad (5)$$

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l.

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

III.1. BIOSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE SUR AMMODAUCUS LEUCOTRICHUS

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

III.1.1. Optimisation des paramètres de biosorption

III.1.1.1. Optimisation de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est très importante puisque elle nous permet de déterminer la vitesse optimale pour laquelle on aura, une bonne biosorption sur la plante d'*Ammodaucus leucotrichus*.

Afin d'optimiser la vitesse d'agitation pour notre étude, on a varié la vitesse d'agitation entre 100 et 400 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, en maintenant la concentration des colorants BM et VM à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et le biosorbant à $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le pH initial de la solution est maintenu constant à 8,2 pour le BM, et 5,2 pour VM.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

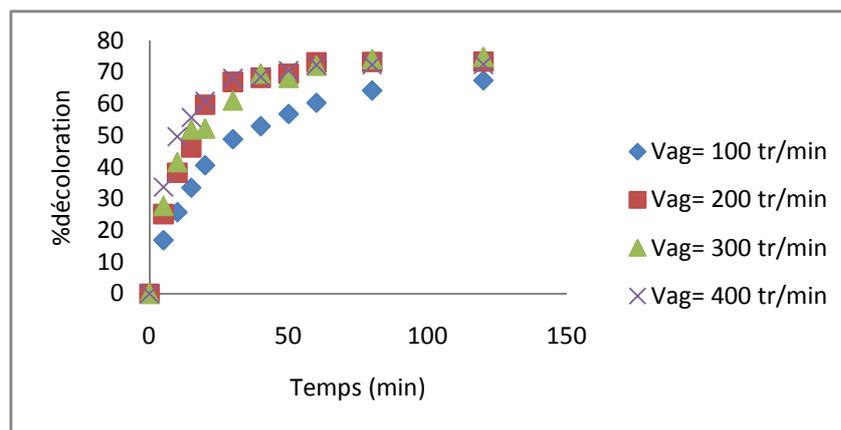


Figure III.1. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

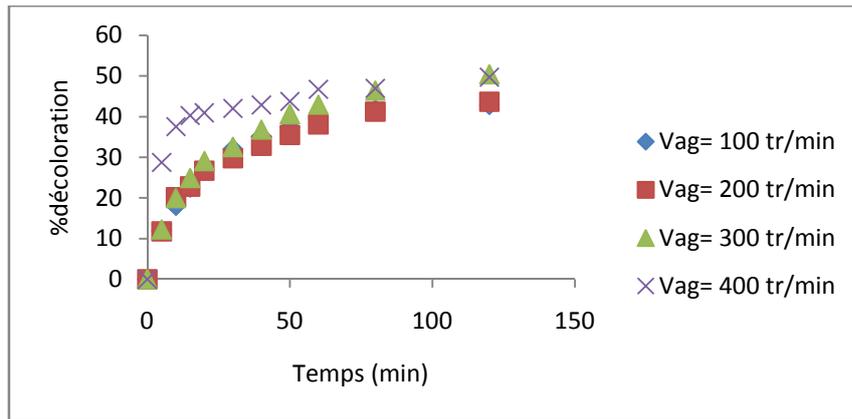


Figure III.2. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert du malachite

L'analyse de ses deux courbes indique que les vitesses des réactions de ces deux colorants sur l'*Ammodaucus leucotrichus*, sont plus rapides en début de la réaction, puis elle diminue jusqu'à atteindre une valeur constante, qui est due à la saturation du biosorbant, ce qui signifie l'état d'équilibre entre le biosorbant-biosorbat.

Suivant la courbe l'équilibre est atteint au bout de 80 à 120 mn. Ce qui induit aux rendements maximum de décoloration de 75 et 50%, qui correspondent respectivement au BM et VM.

L'étude du résultat obtenu dans cette courbe montre que le taux de décoloration augmente en fonction de la vitesse d'agitation, mais on retient une seule vitesse qui est (300 tr / min) dans laquelle on a une bonne décoloration.

III.1.1.2. Influence du pH

Dans ce paramètre on a maintenu la solution des colorants à une concentration initiale de 50mg.L⁻¹ en utilisant des solutions du BM et de VM.

La vitesse d'agitation est restée fixe à (300tr. min⁻¹) et un rapport du biosorbant égale (1g.L⁻¹), par contre on a varié le pH de 1,8 à 8,2 à l'aide d'une solution d'HCl (1N) et NaOH (1N).

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures suivantes

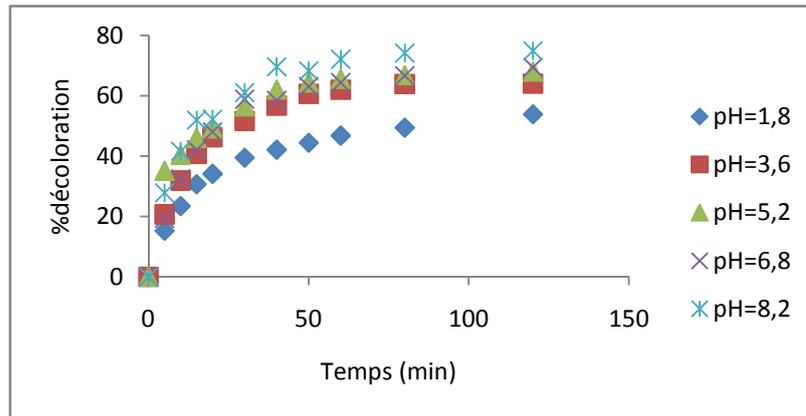


Figure III.3. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

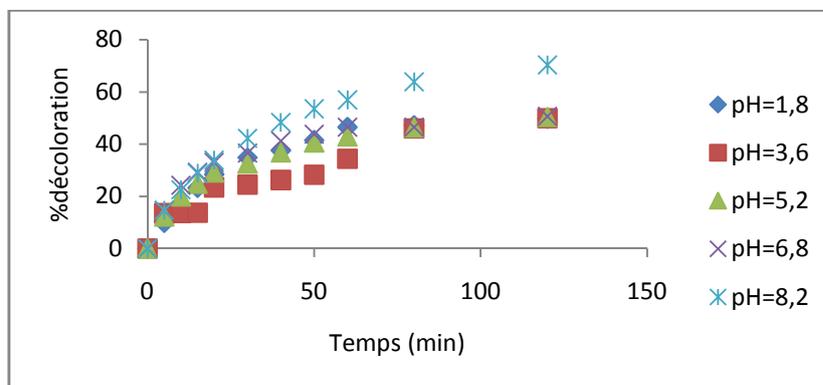


Figure III.4. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite

Suivant l'allure de ses deux courbes on remarque que le taux de décoloration augmente en fonction du pH initiale de la solution jusqu'à atteindre un taux de 75 et 70%, qui correspondent respectivement aux BM et du VM.

L'apport des protons H^+ sur le biosorbant entraîne une nette diminution de la biosorption, qui est due à la neutralisation des charges négatives du biosorbant. Et vis versa.

III.1.2. Effet de la concentration initiale des colorants

Le test a été effectué en variant la concentration du polluant de 10 à 50 $mg.L^{-1}$

On maintenant la vitesse d'agitation à ($300tr. min^{-1}$), le pH initial de la concentration à (8,2), et un rapport de ($1g.L^{-1}$) du biosorbant.

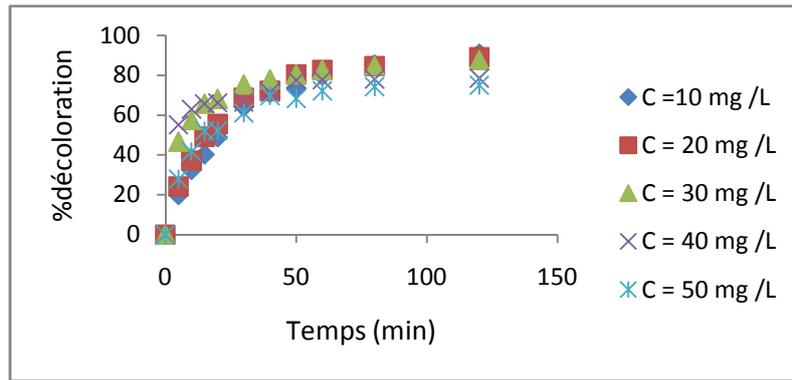


Figure III.5. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

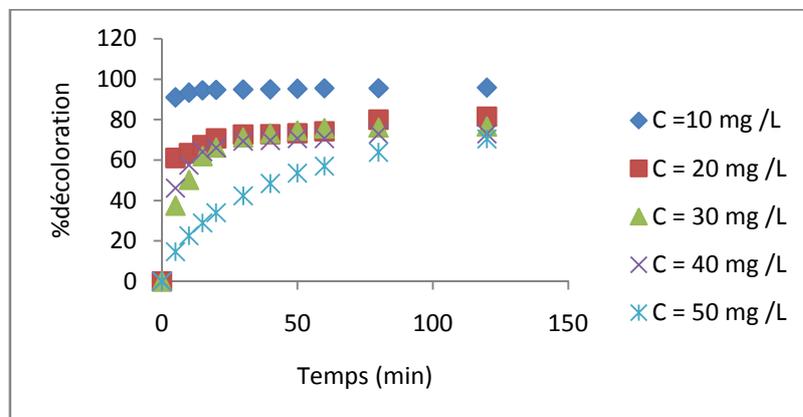


Figure III.6. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite

Les résultats de la courbe montrent que, plus la concentration en polluant est forte, plus la décoloration est lente, l'augmentation de la concentration initiale des polluants implique une augmentation de la force d'entraînement du gradient de concentration, ce qui entraîne une augmentation de la diffusion des molécules du biosorbant dans le biosorbant.

III.1.3. Effet de la masse du biosorbant

Nous avons varié la masse initiale du matériau allant de 0,5 jusqu'à 3 g.L⁻¹, la concentration des colorants est maintenue constante à (50 mg.L⁻¹), le pH initial de la solution est à (8,2) et une vitesse d'agitation optimale est à (300 tr. min⁻¹).

Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures suivantes.

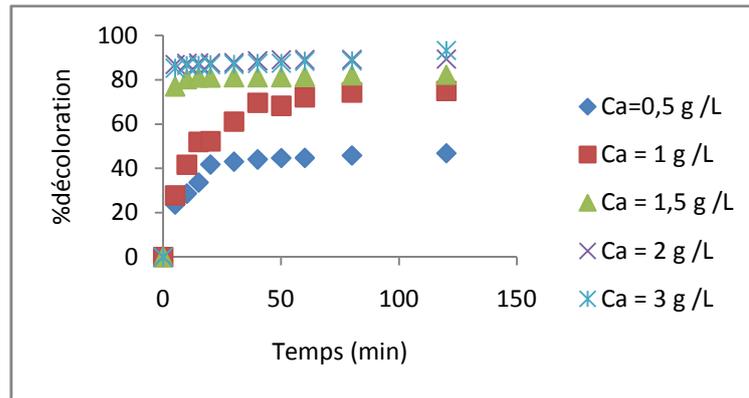


Figure III.7. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène

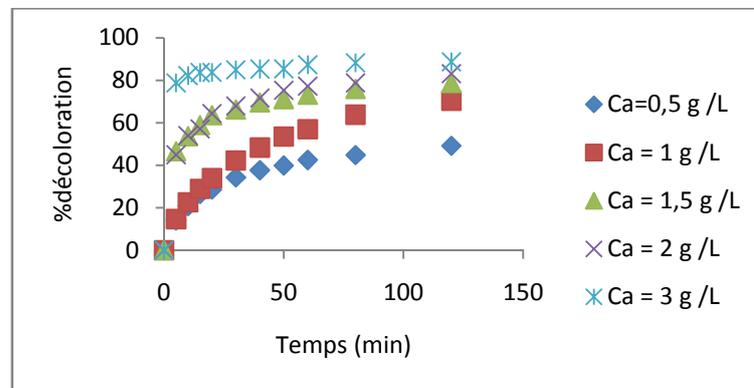


Figure III.8. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite

Ces deux courbes montrent que les pourcentages de décoloration de la solution augmentent à mesure que la masse de biosorbant augmentent, allant de 47 à 93% pour le BM et de 48 à 88% pour le VM, en effet on diminuant la masse de biosorbant, les surfaces sorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

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

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique de biosorption ; dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du pseudo- premier ordre et du pseudo-deuxième ordre (Annexe I- II).

Les valeurs des constantes de vitesse de biosorption et la quantité biosorbées l'équilibre sont déterminées à partir de la pente des droites représentants **Log (qe-qt)** et **t/qt** en fonction de **temp** (voir Annexes I- II). Sont regroupées dans le (tableau III.1).

Tableau III.1. Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de la vitesse d'agitation.

Paramètres	Colorants	Valeurs	q _e (exp) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
				K ₁ × 10 ⁻² (min ⁻¹)	q _e (théo) (mg/g)	R ²	K ₂ × 10 ⁻³ (g.min/mg)	q _e (théo) (mg/g)	R ²
Vitesse d'agitation (tr/min)	Bleu de méthylène	100	36,198	1,6507	62,893	0,995	23,581	42,372	0,999
		200	39,559	1,9622	28,011	0,943	22,089	43,478	0,996
		300	38,285	2,314	42,918	0,975	23,439	41,666	0,998
		400	38,976	2,7020	27,100	0,949	23,720	41,152	0,999
	Vert de malachite	100	22,106	1,3162	54,347	0,994	38,750	25,445	0,999
		200	22,487	1,7816	69,930	0,984	39,194	25,575	0,997
		300	25,958	1,2643	76,923	0,991	34,055	30,120	0,997
		400	25,561	1,1378	77,519	0,816	33,963	26,109	0,997

Tableau III.2. Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de pH.

Paramètres	Colorants	Valeurs	q _e (exp) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
				K ₁ × 10 ⁻² (min ⁻¹)	q _e (théo) (mg/g)	R ²	K ₂ × 10 ⁻³ (g.min/m)	q _e (théo) (mg/g)	R ²
pH	Bleu de méthylène	1,8	28,852	1,0308	78,125	0,969	32,111	32,051	0,998
		3,6	34,443	2,6559	31,948	0,936	25,024	38,314	0,998
		5,2	36,673	2,2939	46,728	0,984	26,072	39,215	0,998
		6,8	36,186	1,0766	57,803	0,964	24,093	40,322	0,998
		8,2	38,285	2,314	42,918	0,975	23,44	41,666	0,998
	Vert de malachite	1,8	25,225	2,2491	123,456	0,348	31,053	31,055	0,994
		3,6	25,413	0,7147	250	0,114	35,884	32,573	0,867
		5,2	25,958	1,2643	185,185	0,205	34,055	30,120	0,997
		6,8	25,788	1,7852	161,290	0,258	35,992	28,653	0,998
		8,2	35,816	1,0722	232,558	0,116	23,860	44,052	0,996

Tableau III.3. Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de la masse du matériau.

Paramètres	Colorants	Valeurs	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
				$K_1 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	q_e (théo) (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$ (g.min/m)	q_e (théo) (mg/g)	R^2
Masse du matériau (g/L)	Bleu de méthylène	0,5	47,808	0,8774	50,761	0,888	20,030	56,179	0,999
		1	38,285	2,314	42,918	0,975	23499	44,052	0,998
		1,5	29,527	0,2556	52,631	0,557	33,815	27,700	1,000
		2	24,030	3,2539	38,022	0,730	41,641	22,123	1,000
		3	16,629	0,1614	120,481	0,320	63,125	15,174	0,998
	Vert de malachite	0,5	50,019	1,1620	79,365	0,980	18,782	56,179	0,997
		1	35,816	1,0722	82,644	0,994	23,860	44,052	0,996
		1,5	26,721	2,0026	65,359	0,923	37,159	27,700	0,998
		2	21,180	1,3702	68,965	0,925	47,332	22,123	0,998
		3	15,067	1,5439	49,504	0,772	66,145	15,174	0,999

Tableau III.4. Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de la concentration du colorant.

Paramètres	Colorants	Valeurs	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
				$K_1 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	q_e (théo) (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$ (g.min/m)	q_e (théo) (mg/g)	R^2
Concentration du colorant (mg/L)	Bleu de méthylène	10	10,707	1,2629	67,567	0,993	77,689	12,886	0,998
		20	18,372	1,6759	59,523	0,977	47,798	21,008	0,998
		30	26,266	1,2868	59,523	0,946	37,134	27,472	0,999
		40	31,389	5,5695	37,037	0,915	31,131	32,467	0,998
		50	38,285	2,314	42,918	0,975	23,439	41,666	0,998
	Vert de malachite	10	10,732	1,4726	45,454	0,614	93,159	10,752	1,000
		20	17,044	0,2954	67,114	0,792	58,506	17,331	0,997
		30	23,277	1,2449	36,764	0,970	40,256	24,390	0,999
		40	29,572	0,4019	32,258	0,870	32,528	30,303	0,999
		50	35,816	1,0722	82,644	0,994	23,860	44,052	0,996

A partir de l'ensemble des paramètres cinétiques déterminé dans les figures 1-2 (annexes I-II) et du Tableau III.1, on voit bien que la valeur de coefficient de régression R^2

varie de 0,114 à 0,995 pour le modèle de premier ordre et pour le modèle de deuxième ordre c'est aux alentours de 1.

On remarque aussi que la constante de vitesse K_1 est de l'ordre de 10^{-2} , ce qui correspond parfaitement avec les résultats des travaux de recherche de Reffas et al (2010) et Benredjal et al (2012) [44], et approximativement constante.

Le modèle du pseudo-second ordre donne alors une meilleure description de la cinétique de la réaction de biosorption par rapport au modèle du pseudo- premier ordre.

D'après les résultats des Tableaux précédents, la constante de vitesse est d'ordre de 10^{-3} , ce qui correspond avec les résultats des travaux de recherche de Ferguane (2009), Reffas et al (2010) et Benredjal et al (2012) [44]. Boumaza (2011) [45].

III.1.5. Isotherme d'Adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle 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 représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$ ou Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

Elle a été réalisée pour différente concentration initiale de colorant BM et du VM, qui sont représenté respectivement par les Figure.III.9 et III.10.

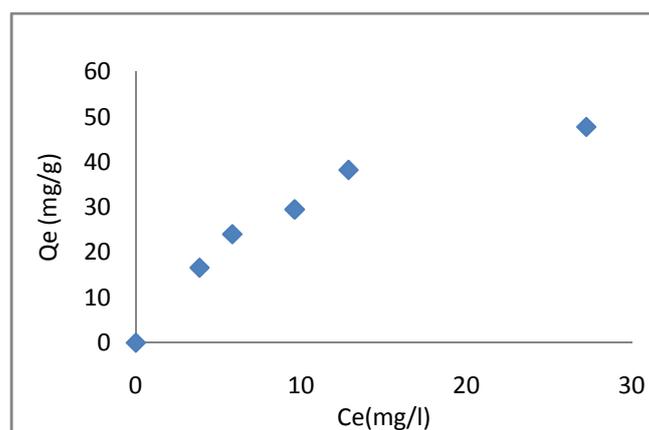


Figure III.9. Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène.

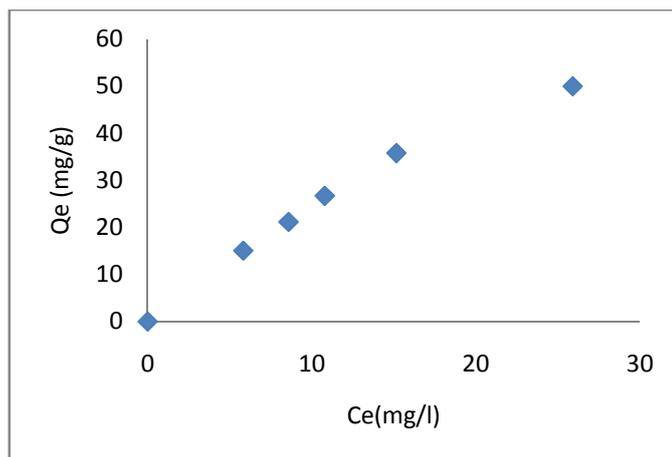


Figure III.10. Isotherme d'adsorption du vert de malachite.

Les isotherme d'adsorption sur l'Ammodaucus Leucotrichus montrent que :

Pour le BM, 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 [33]. C'est une isotherme de class L (LANGMUIR).

Pour le VM, la 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 [33]. C'est une isotherme de class C (partition constante).

La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich, elles sont obtenues d'abord, par la représentation graphique de $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ et de q_e en fonction de $\ln C_e$, respectivement pour le model Langmuir et de Freundlich. (Le tableau.III.4), ci-dessous rassemble les constantes **Kf** et **1/nf** de Freundlich, **K** et **Qm** de Langmuir.

Tableau III.5. Les constants K_f et $1/n_f$ de Freundlich, K et Q_m de Langmuir, Pour les deux colorants sur l'Ammodaucus Leucotrichus

Biosorbat	paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	K (l/g)	Q_m (mg/g)	R^2	K_f	$1/n_f$	R^2
Bleu de méthylène	0,0790	71,942	0,988	8,818	0,539	0,959
Vert de malachite	0,0155	185,185	0,998	3,725	0,803	0,9909

Les résultats dans le tableau montrent que, pour notre matériau, les deux modèles sont vérifiés (coefficient de régression linéaire est proche de 1 et $1/n_f < 1$).

La comparaison des capacités de biosorption maximales est de l'ordre de (vert de malachite puis bleu de méthylène).

Ce qui veut dire que la capacité de biosorption augmente et de nouveaux sites apparaissent ($1/n_f < 1$).

III.2. BIOSORPTION DU MELANGE BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE SUR LA PLANTE D'AMMODAUCUS LEUCOTRICHUS.

Les effluents industriels sont des matrices complexes contenant plusieurs contaminants chimiques et notamment plusieurs colorants.

Cette partie a pour objectif de vérifier l'efficacité de la biosorption dans le traitement des eaux contenant un mélange de colorants. BM et VM qui sont pris comme molécules modèles dans ce travail.

III.2.1. Effet de la concentration des colorants

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant un mélange des deux colorants à différentes concentrations initiales. L'analyse a été réalisée avec la colorimétrie. La mesure de l'absorbance est effectuée aux deux longueurs d'onde: 624,5 et 665,1 nm. BM et VM respectivement.

Les courbes des figures III.11-III.16 donnent l'évolution de taux de décoloration des solutions en fonction du temps pour différents rapports en concentrations initiales.

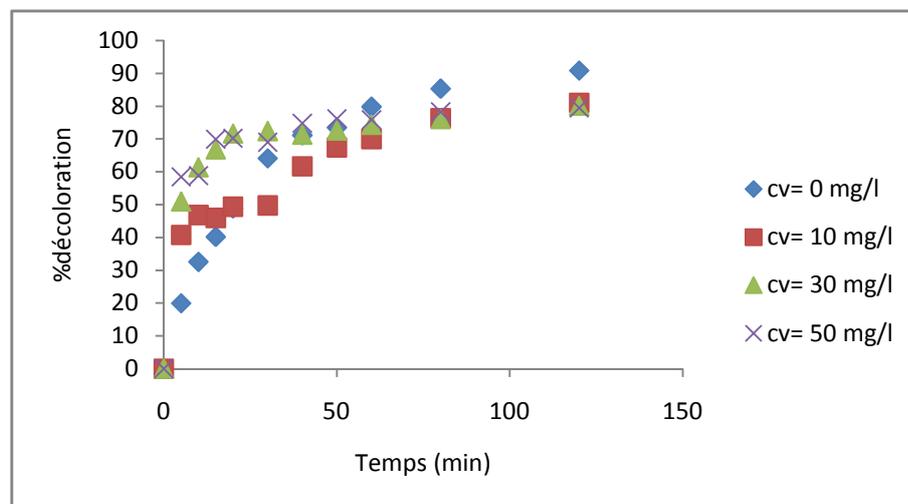


Figure III.11. Effet de la concentration en VM sur la cinétique d'adsorption de BM à 10 mg/l et à pH initial.

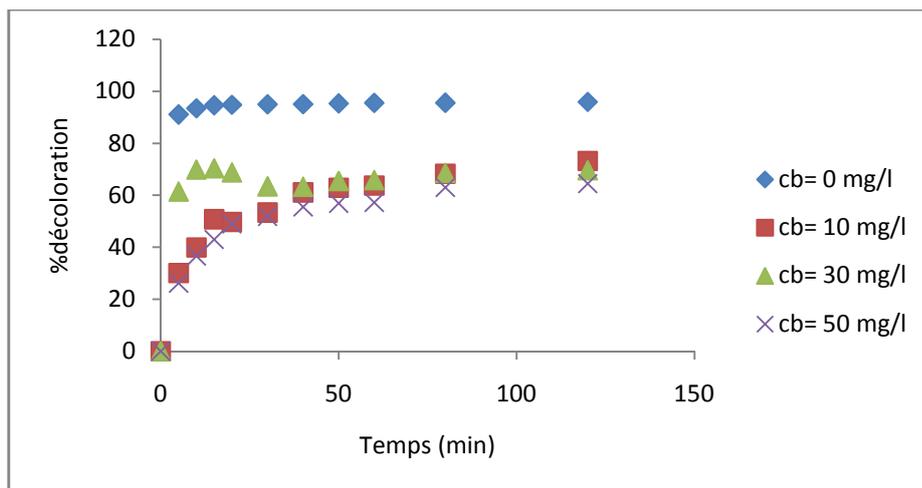


Figure III.12.Effet de la concentration en BM sur la cinétique d'adsorption de VM à 10 mg/l et à pH initial.

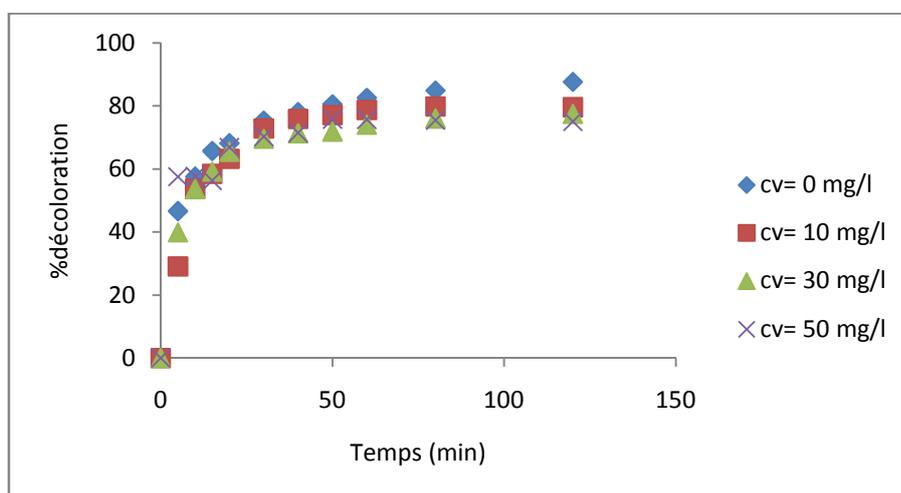


Figure III.13.Effet de la concentration en VM sur la cinétique d'adsorption de BM à 30mg/l et à pH initial.

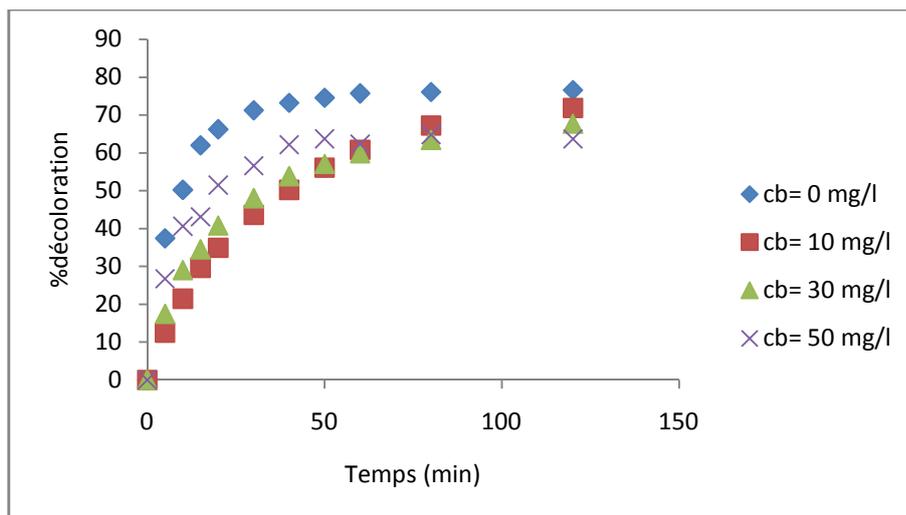


Figure III.14. Effet de la concentration en BM sur la cinétique d'adsorption de VM à 30mg/l et à pH initial.

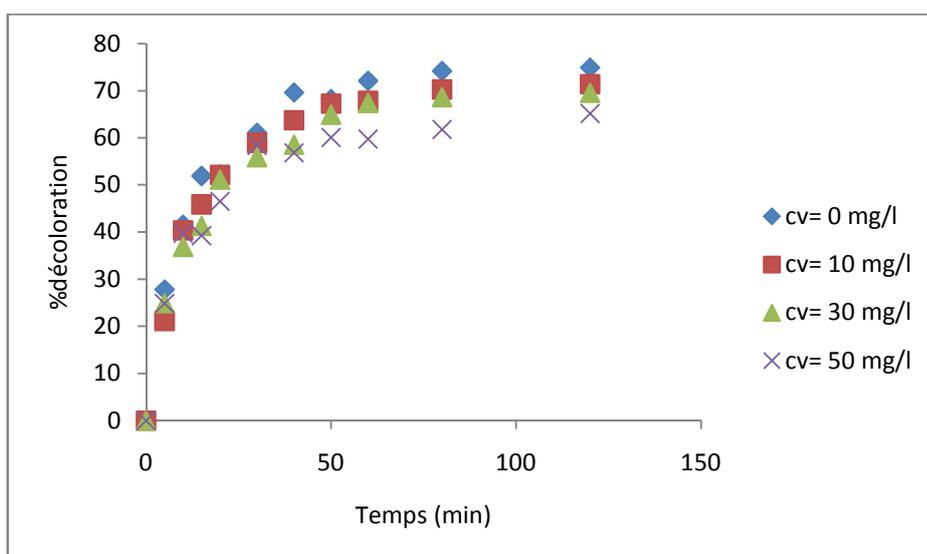


Figure III.15. Effet de la concentration en VM sur la cinétique d'adsorption de BM à 50mg/l et à pH initial.

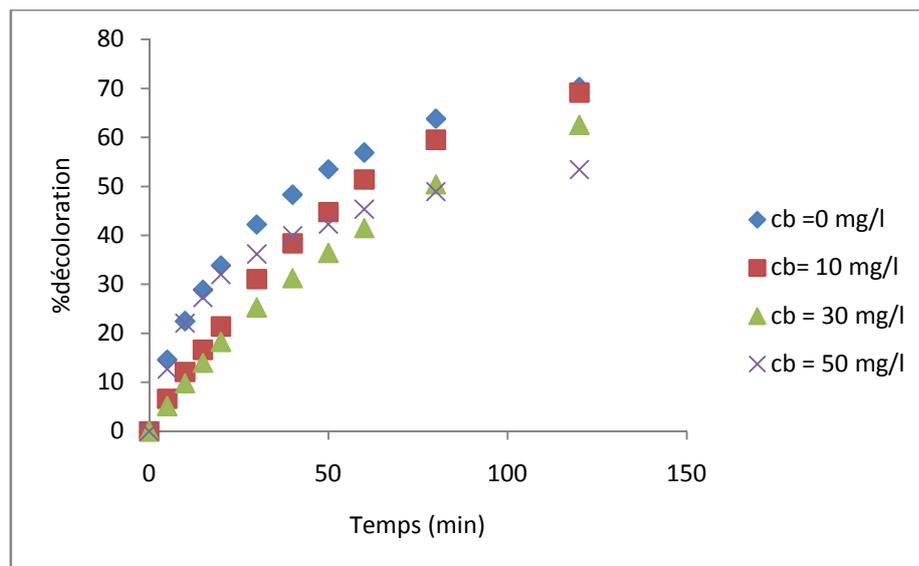


Figure III.16. Effet de la concentration en BM sur la cinétique d'adsorption de VM à 50mg/l et à pH initial.

Tableau III.6 : Taux de décoloration à l'équilibre de BM pour des rapports en concentrations variables.

		Concentration du Vert de Malachite (mg/l)			
		0	10	30	50
Concentration Bleu de Méthylène (mg/l)	10	90,82	81,00	80,13	79,44
	30	87,55	79,51	77,41	75,07
	50	74,85	71,37	69,49	65,12

Tableau III.7 : Taux de décoloration à l'équilibre de VM pour des rapports en concentrations variables.

		Concentration de Bleu de Méthylène (mg/l)			
		0	10	30	50
Concentration du Vert de Malachite (mg/l)	10	95,79	73,13	69,58	64,46
	30	76,55	71,79	67,68	63,65
	50	70,25	69,05	62,52	53,39

D'après les courbes des figures III.11- III.16, on remarque que le taux de décoloration de BM diminue à mesure que la concentration de VM augmente, et les même remarque sont observer pour le VM. Suivant les résultats des tableaux III.8 et III.9.

Ce qui veut dire que le BM est plus affecté par la présence du VM, que dans le cas inverse.

III.2.2. Détermination de l'ordre de la réaction

Pour cela on va suivre les mêmes modèles que ceux de la partie précédente telle que le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre. Donc la constante de vitesse des deux colorant en solution seront déterminé graphiquement, a partir des pentes des droites (voir Annexes III- IV).

Tableau III.8. Constantes cinétiques de biosorption du mélange du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-premier ordre.

Paramètre	Valeurs BM/VM	Bleu de méthylène				Vert de malachite			
		q_e (exp) (mg/g)	$K_2 \times 10^{-3}$ (g.min/mg)	q_e (théo) (mg/g)	R^2	q_e (exp) (mg/g)	$K_2 \times 10^{-3}$ (g.min/mg)	q_e (théo) (mg/g)	R^2
Concentration du colorant (mg/l)	10/10	9,554	4,321	76,923	0,943	8,732	2,141	123,456	0,725
	10/30	10,167	1,493	81,300	0,714	22,570	13,357	70,921	0,991
	10/50	9,417	1,030	54,644	0,872	35,102	26,857	80,645	0,975
	30/10	24,275	2,994	46,296	0,796	8,768	1,682	204,081	0,120
	30/30	20,609	3,135	52,631	0,937	20,020	7,064	87,719	0,934
	30/50	22,993	3,049	66,225	0,727	30,986	23,733	86,956	0,944,
	50/10	37,388	8,571	46,082	0,990	7,678	2,240	58,479	0,937
	50/30	30,659	11,131	43,668	0,985	19,873	2,025	51,456	0,749
	50/50	33,643	6,353	64,102	0,882	27,905	11,730	80,000	0,983

Tableau III.9. Constantes cinétiques de biosorption du mélange du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.

Paramètre	Valeurs BM/VM	Bleu de méthylène				Vert de malachite			
		q_e (exp) (mg/g)	$K_2 \times 10^{-3}$ (g.min/mg)	q_e (théo) (mg/g)	R^2	q_e (exp) (mg/g)	$K_2 \times 10^{-3}$ (g.min/mg)	q_e (théo) (mg/g)	R^2
Concentration du colorant (mg/l)	10/10	9,554	84,668	10,362	0,982	8,732	108,332	9,285	0,996
	10/30	10,167	96,795	10,277	0,998	22,570	31,315	28,985	0,998
	10/50	9,417	102,803	9,633	0,999	35,102	14,843	64,102	0,986
	30/10	24,275	38,941	26,041	0,997	8,768	105,890	8,733	0,997
	30/30	20,609	46,181	21,459	0,999	20,020	43,873	22,935	0,999
	30/50	22,993	40,860	23,866	0,998	30,986	15,489	60,240	0,998
	50/10	37,388	24,377	41,152	0,998	7,678	115,198	8,210	0,998
	50/30	30,659	27,345	33,898	0,998	19,873	47,416	21,413	0,997
	50/50	33,643	28,635	35,971	0,997	27,905	30,333	30,333	0,997

A partir de l'ensemble des paramètres cinétiques déterminé dans les figures 1 (voir Annexes III-1V) et des Tableaux III.10- III.11, on voit bien que la valeur de coefficient de régression R^2 est aux alentours de 1 (0.997 à 0.999) pour le pseudo-second ordre, et (0,120 à 0,991) pour le pseudo-premier ordre.

Ce qui confirme que le model de pseudo-second ordre donne une meilleur description de la cinétique de la réaction de biosorption par rapport au modèle du pseudo- premier ordre.

Et qui sont d'ailleurs en parfaite accord avec les résultats antérieurs, en ce qui concerne l'étude cinétique du simple bien sur.

Les valeurs de la quantité biosorbée, que ce soit théorique ou expérimentale on voit qu'ils sont très proche et presque même identiques.

Pour les constantes de vitesse on voit très bien qu'elle diminue en fonction de la concentration initiale du colorant, mais on ce qui concerne les deux constante, bain on remarque que celle de VM diminue à mesure que la constante de la vitesse du BM augmente, et même résultat dans le cas contraire.

A partir de l'ensemble des résultats, des tableaux III.8- III.9-III.11, on remarque que la quantité biosorbée du BM (seule en solution) est plus importante que celle de VM, donc on peut dire le BM à plus d'affinité avec le biosorbant.

Néanmoins, la constante de vitesse du BM est inférieure par rapport à celle du VM,

Ce qui donne la tendance aux courbes de taux de décoloration du VM en fonction du temps, dès le début de la réaction les molécules du VM essaye d'occuper plus du site dans le biosorbant.

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif, la valorisation d'un déchet d'origine végétale, plus particulièrement l'*Ammodaucus Leucotrichus*, utilisé à l'état naturel (sans traitement) pour l'étude de la biosorption des colorants textiles en solution aqueuse. Ainsi, notre recherche comporte deux parties. La première s'est axée sur la biosorption simple des deux colorants sur le biosorbant. Tandis que, dans la seconde partie nous nous sommes intéressés à la biosorption du mélange des deux colorants et étudier l'effet compétitif.

Biosorption simple des deux colorants sur l'*Ammodaucus Leucotrichus*

Nous nous sommes intéressés à l'élimination de deux colorants textiles (bleu de méthylène et le vert de malachite), donc on a mis l'accent sur l'étude de l'influence de certains paramètres (pH, vitesse d'agitation, concentration du colorant ainsi que la masse de biosorbant) sur la rétention de ces deux colorants par rapport à notre matériau.

La biosorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination des deux colorants cationiques par l'*Ammodaucus Leucotrichus* est meilleure aux pH basique (8,2) ainsi qu'à une vitesse d'agitation optimale égale à 300 tr.min⁻¹.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- les pourcentages de décoloration des solutions aqueuses des deux colorants diminuent, à mesure que la concentration initiale en colorant augmente.
- Le taux de décoloration augmente en fonction de la masse du matériau.
- La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo-second ordre.
- Les isothermes d'adsorption sont de types : Langmuir (L) dans le cas du bleu de méthylène et partition constante (C) dans le cas du vert de malachite.
- Les isothermes simples de Langmuir et Freundlich sont favorables pour les deux colorants.

Biosorption du mélange des deux colorant sur l'Ammodaucus Leucotrichus

Nous nous sommes intéressés à la compétition entre les deux colorants, donc on a mis l'accent sur l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant sur la rétention de ces deux colorants sur notre matériau.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- le taux de décoloration du bleu du méthylène diminue en fonction de la concentration du vert malachite, et même remarque dans le cas inverse.
- La cinétique d'adsorption peut être considérée comme du pseudo-second ordre.
- On peut dire que le biosorbant a plus d'affinité avec le bleu de méthylène.

L'ensemble de ces résultats montre que :

L'utilisation d'Ammodaucus leucotrichus a une affinité d'adsorption moyenne par rapport au charbon actif dans l'élimination des colorants utilisés.

Néanmoins, L'abondance naturelle de ce matériau (plante endémique), et les faibles coûts des Investissements (aucun traitement n'est utilisé), peu combler et offrir un bon support d'adsorption qui peu contribuer a la dépollution des eaux usées.

En perspectives

- Etude de l'effet de la température sur la biosorption du matériau.
- Le calcul des incertitudes.
- L'effet de la masse sur la biosorption du matériau pour le mélange des deux colorants.
- L'utilisation d'autres colorants et un mélange de plus de deux colorants.
- Etude dynamique de biosorption.

Références Bibliographiques

- [1] V. K. Gupta, K. Srivastava, M. Dinesh (1997), “ Equilibrium uptake, sorption dynamics process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag ”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2207-2218.
- [2] M. S. El Geundi, (1977), “Adsorbents for industrial pollution control”, *Adsorption Sci & Tech*, 15, 10, 777- 787.
- [3] Mc. Gordon, B. Alduri, (1991), “Multicomponents dye adsorption on to carbon using a solid diffusion mass transfer model”, *Ind, Eng, Chem, Res*, 30, 2, 385-395.
- [4] F. Convey, Mc. Gordon, (1985), “Mass transfer model for the adsorption of basic dyes on wood meal in agitated batch absorbers”, *Chem. Eng. Process*, 19, 267-275.
- [5] Mc. Gordon, (1982), “Adsorption of dyes tuffs from aqueous solutions with activated Carbon, Equilibrium and batch Contact-time Studies”, *J. Chem. Tech, Biotechnol*, 32, 759-772.
- [6] Encyclopédie UNIVERSALIS, (2003), Les colorants.
- [7] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, (1999) “Chimie des couleurs et des odeurs”, Nantes, Culture et technique.
- [8] U. Pagga, D. Brown, (1986), “The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests”, *Chemosphere*, 15, 4, 479-491.
- [9] L. Zhenwang, L.Zhenluc, L. Jranjan, (2000), “The dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism”, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 October, Rome.
- [10] J. Belegald, “Les colorants industriels”, *Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques à paris*. Editions techniques.
- [11] S. Barclay, C. Buckley, (2000), “Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production”, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1.
- [12] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, (2002), “The study of the effect of the variables on H₂O₂ /UV decoloration of vinylsulphone dye: part II”, *Dyes Pigments.*,54, 67-78.
- [13] R.K. Sani, U.C. Banerjee, (1999), “Decolorization of triphenylmethane dyes and textile dye-stuff effluent by kurthia”, *Enzyme and microbial Tech.*, 24, 433-437.
- [14] U. Pagga, K. Taeger, (1994), “Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge”. *Water Res.* 28,1051–1057.

- [15] H.R. Hitz, W. Huber, Reed, R.H., (1978), "The absorption of dyes on activated sludge". *J.Soc. Dyers Colorists* 94, 2, 71-76.
- [16] E. Weber, N.L. Wolfe, (1987), "Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems", *Environ. Toxicol. Techn.*, 6, 911-920.
- [17] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, E. Senior, (1995), "Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions". *Water SA*. 21, 61-69.
- [18] M.C. Venceslau, S. Tom, and J.J. Simon, (1994), "Characterization of textile wastewaters- a review", *Environmental technology*. 15, 917-929
- [19] C. Raghavacharya, (1997), "Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologies". *Chem. Eng. World*, 32, 53-54.
- [20] JS. Taylor, E.P. Jacobs, (1996) "Nanofiltration and reverse osmosis. In: *Water Treatment Membrane Processes*". New York, NY: McGraw-Hill, 1 - 70.
- [21] V. Calabrò, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari and E. Drioli, (1990), "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents". *Energy and exergy analysis. Desalination* 78, 257-277.
- [22] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, (2003), "treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes". *Environ. Sci. Techn.* 37, 3733-3738.
- [23] C. Anselme, E.P. Jacobs, (1996), " *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, 401-1087.
- [24] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete,(1998), "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 289-302.
- [25] W.W. Eckenfelder, (1992), "Manque le titre", *Chemical oxidation*, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publish inf Company Inc., 1-10.
- [26] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, (2003), "Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge", *J. Hazard. Mat.*, 98, 91-106.
- [27] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, (1998), "Degradation of an azo dye bay sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions", *Dyes Pigments*, 36, 313-322.
- [28] Y.J.M. Montgomery, (1985), "Consulting engineers, ins: *Water traitement principales and designs*",Ed. J. Wiley & Sons, New York..
- [29] W.J.Jr. Weber, P. M.Mc. Ginley, and L. E. Katz, (1991), "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport". *Water Res.* 25,5, 499-528.

- [30] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, (1980), “ Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants”, Ann. Agron, 31, 385-427.
- [31] M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo and C. Moreno-Castilla, (2000), “Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions”. Langmuir 14, 1880–1886.
- [32] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, (1980), “Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase”. Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1Vol. 1, Ann Arbor, Michigan.
- [33] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, (1974), “A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical.” Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755-765
- [34] T. Suziki, K. Ishigaki, (1985), Chem. Eng. Commun. 34, 143-149.
- [35] P.C. Hiemenz, (1986), “principals of colloid and surface chemistry”, Ed, Marcel Dekker, New York, 353-419.
- [36] G. limousine, j. p. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa, (2007), “sorption isotherm : a review physical bases, modelling and measurement”, Applied Geochemistry, vol. 22, 294-275;
- [37] MURALI et ANYLMORE. Cometetitive adsorption during solute transport in soil: 2. Simulation of competetive region, India. Soil Sci, 1983, 135 (4), pp.203-213.
- [38] FRITZ W. et SCHUNDLER EU, Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II: Adsorption kinetics in batch reactors Chem. Eng Sci., 1981, pp. 721-736.
- [39] W. Stumm, and J. J. Morgan, (1981). “Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters”. John Wiley and Sons, New York, New York.
- [40] R. CALVET, (2003), “Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces”, Edition France Agricole.
- [41] S.J. ALLEN, G. MCKAY, K. Y. H. KHANDER, (1989), “Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite”, J.Chemical Technology and Biotechnol, Vol. 45, 291-302.
- [42] BARKA N. ‘L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un hosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté’, 2008, pp84.
- [43] Y.S. HO et G. MCKAY, (1998), “Sorption of dye from aqueous solution by peat”, Chem. Eng. J. 70, 2, 115–124.
- [44] A. REFFAS, V. BERNARDET, B. DAVID, L. REINERT, M. B. LEHOCINE, M. DUBOIS, N. BATISSE and L. DULCLAUX, (2010), “Carbons prepared from coffee grounds by H3PO4 activation: characterization and adsorption of methylene bleu and nyolosan red N-2RBL”, J. Haradous Materials, 175,1-3,779-788.

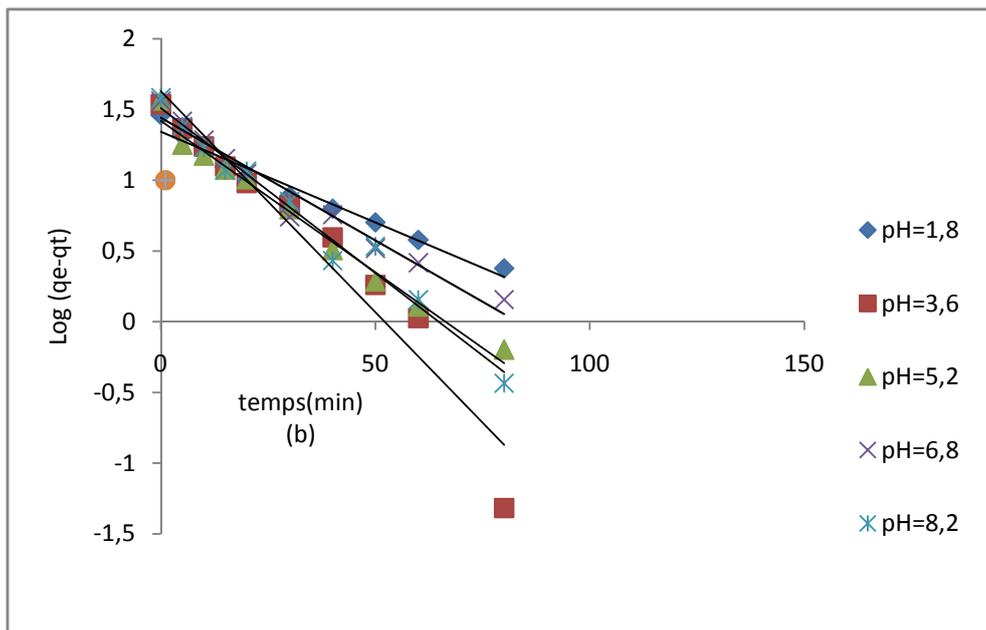
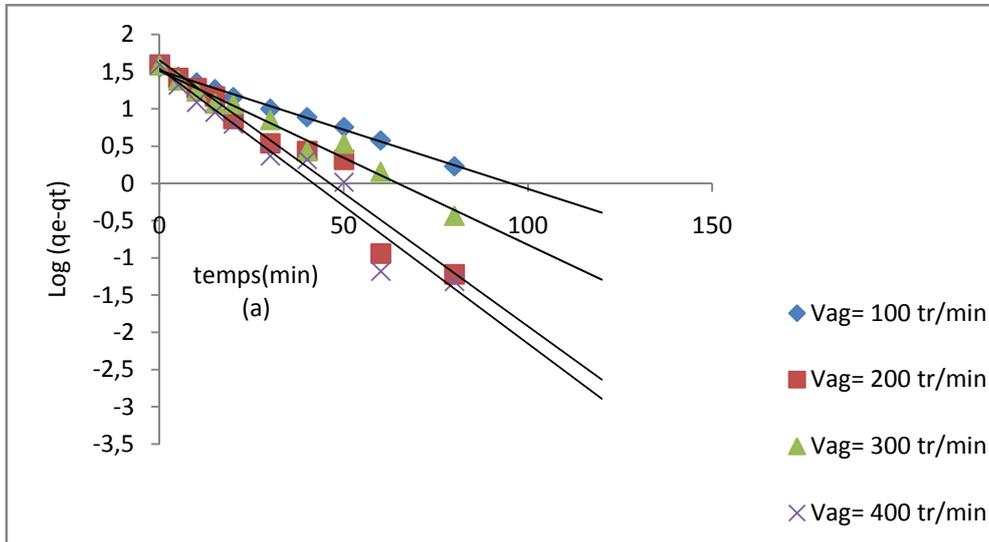
[45] N. BENREDJAL, D. GHAOUI, Optimisation des paramètres d'adsorption du méthyle orange par un charbon actif commercial. Application de la méthode des plans d'expériences, Thèse de Master, USTHB, 2012.

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

[47] S. BOUMAZA, (2011), "Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode".

ANNEXES

Annexe1 : application du model pseudo-premier ordre pour le BM et le VM



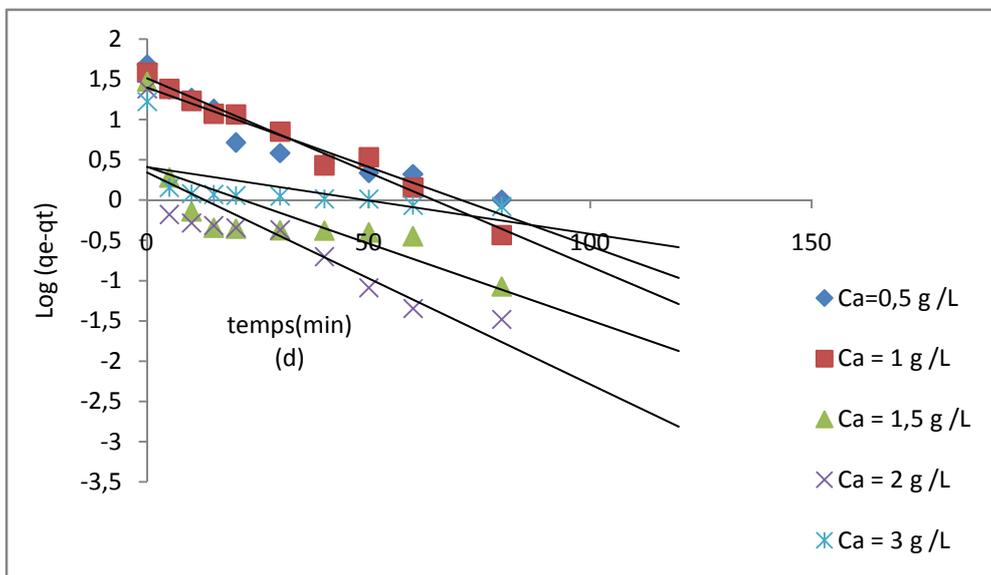
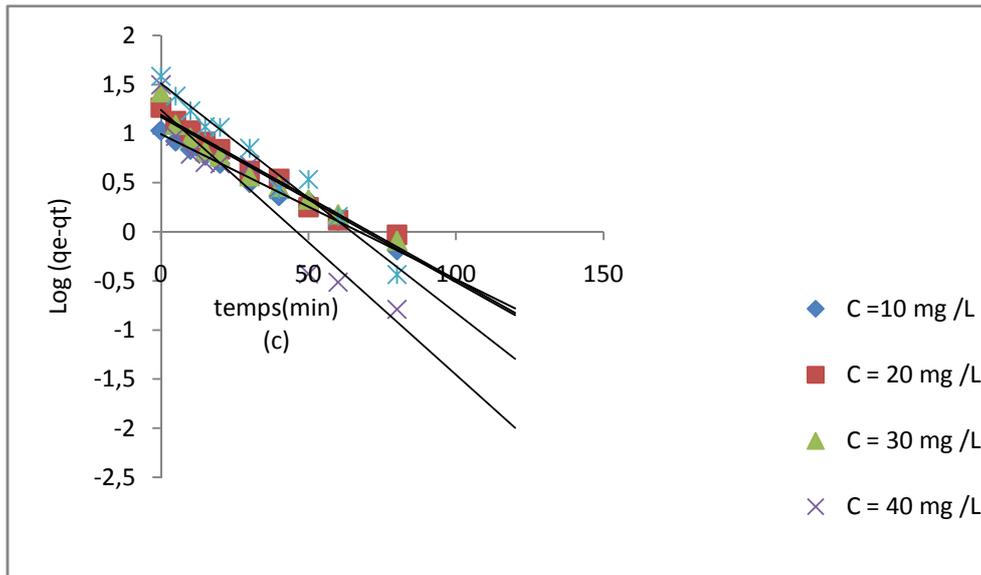


Figure 1. Application du modèle pseudo-premier ordre dans la biosorption du Bleu de Méthylène sur l'Ammodaucus leucotrichus.

(a) vitesse d'agitation

(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) masse du matériau

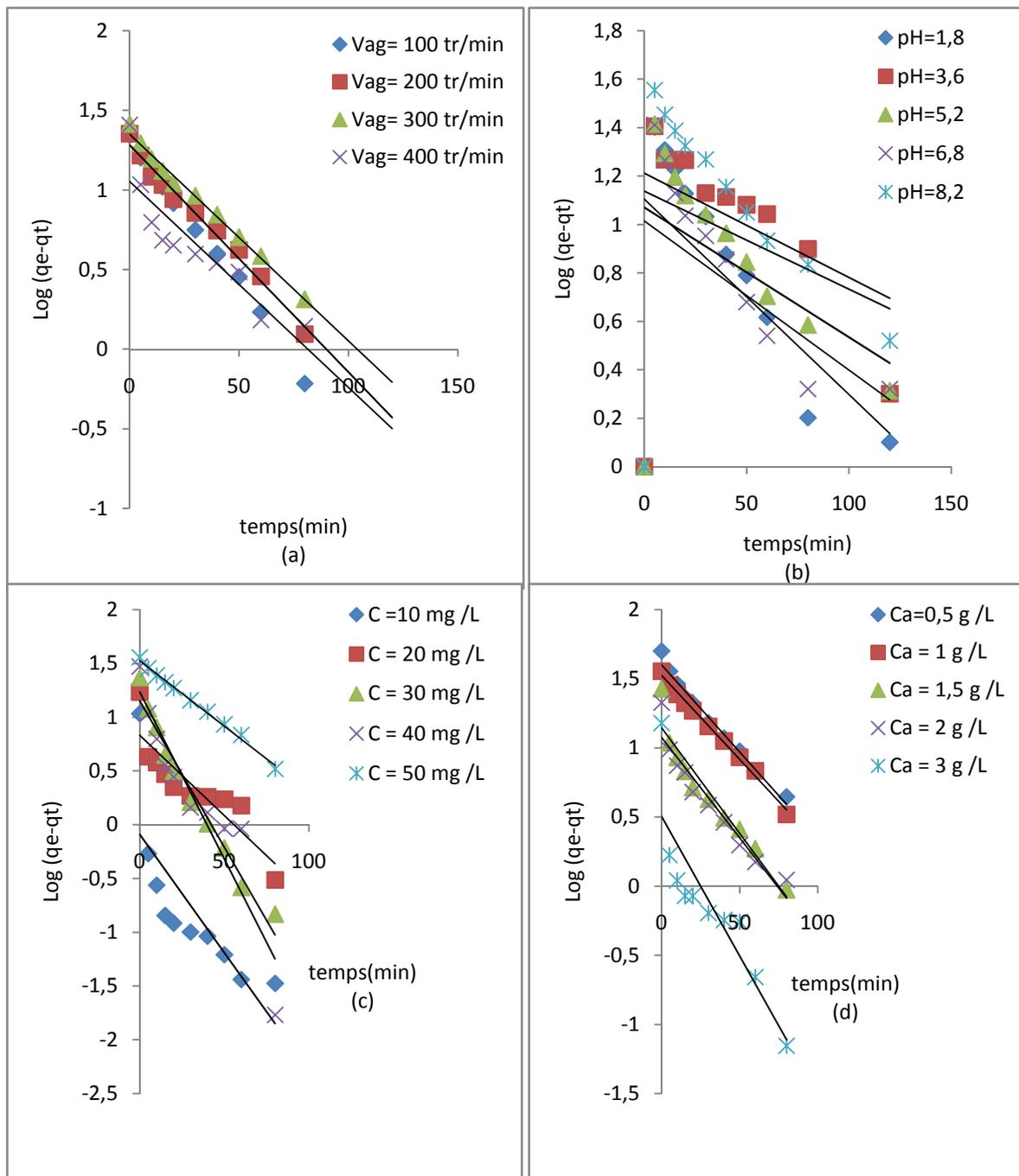


Figure 2. Application du modèle pseudo-premier ordre dans la biosorption du Vert Malachite sur l'Ammodaucus leucotrichus.

(a) vitesse d'agitation

(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) masse du matériau

Annexe11 : application du model pseudo-second ordre pour le BM et le VM

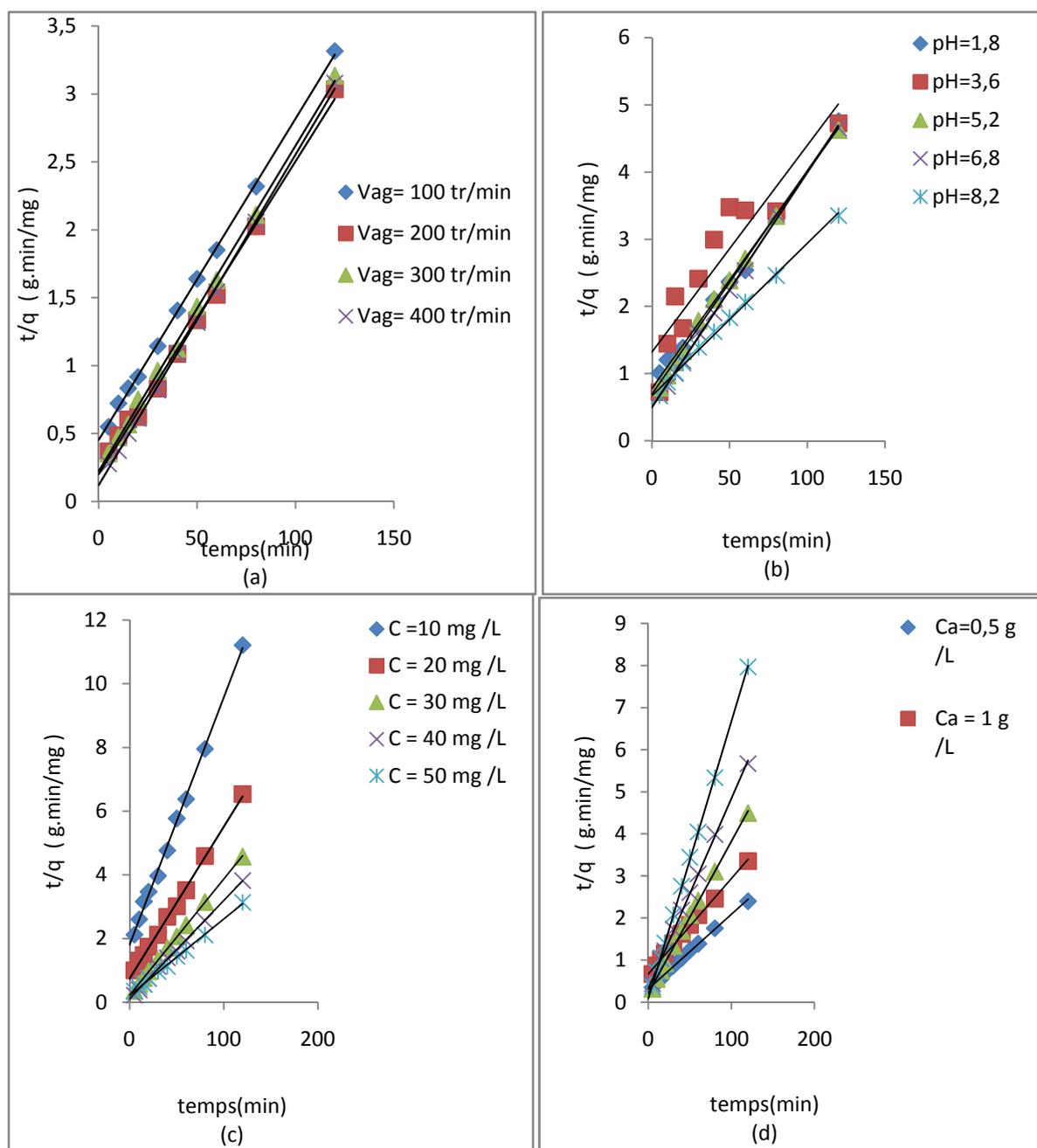


Figure 1. Application du modèle pseudo-second ordre dans la biosorption du Bleu de Méthylène sur l'Ammodaucus leucotrichus.

(a) vitesse d'agitation

(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) masse du matériau

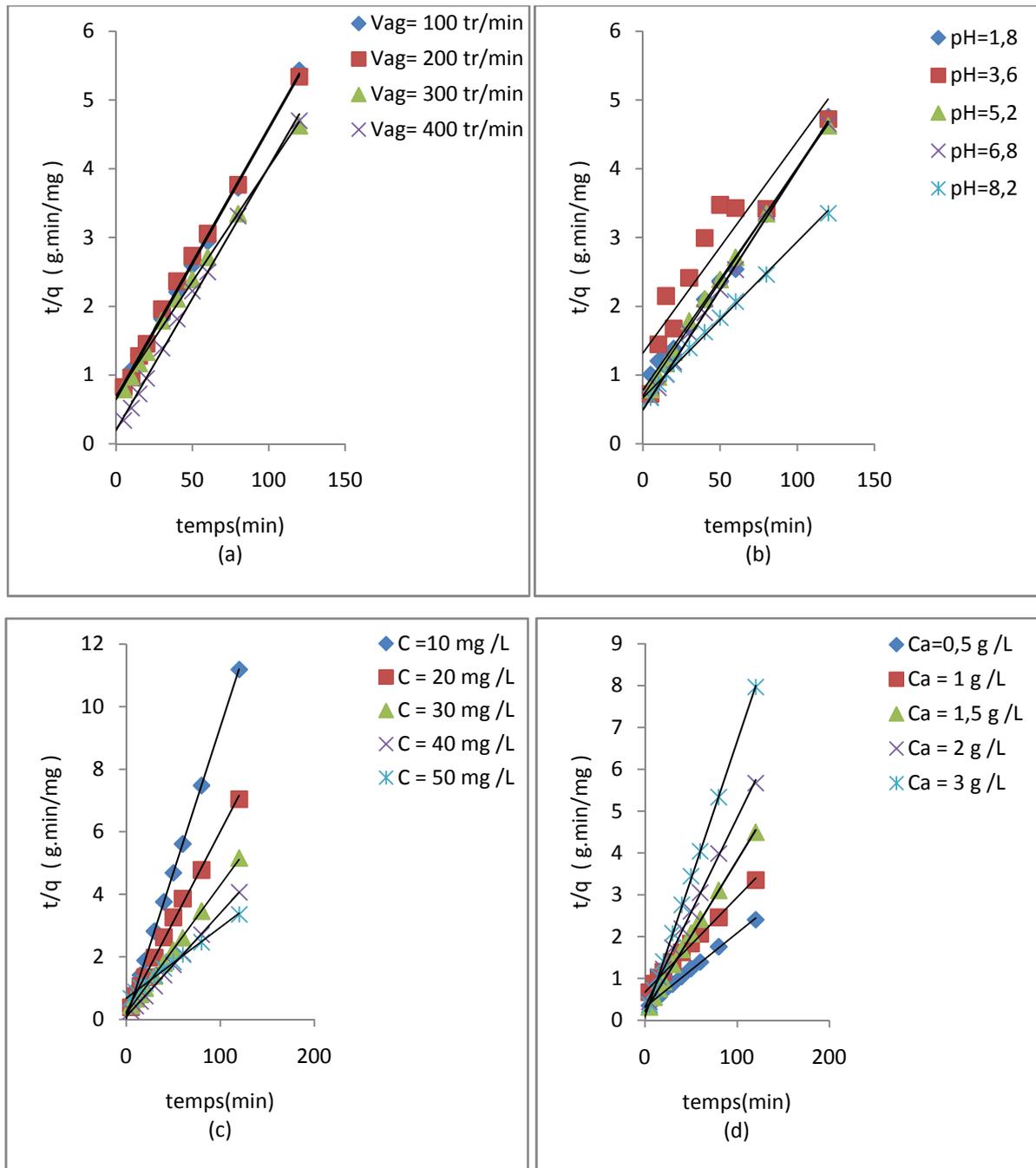


Figure 2. Application du modèle pseudo-second ordre dans la biosorption du Vert Malachite sur l'*Amodaucus leucotrichus*.

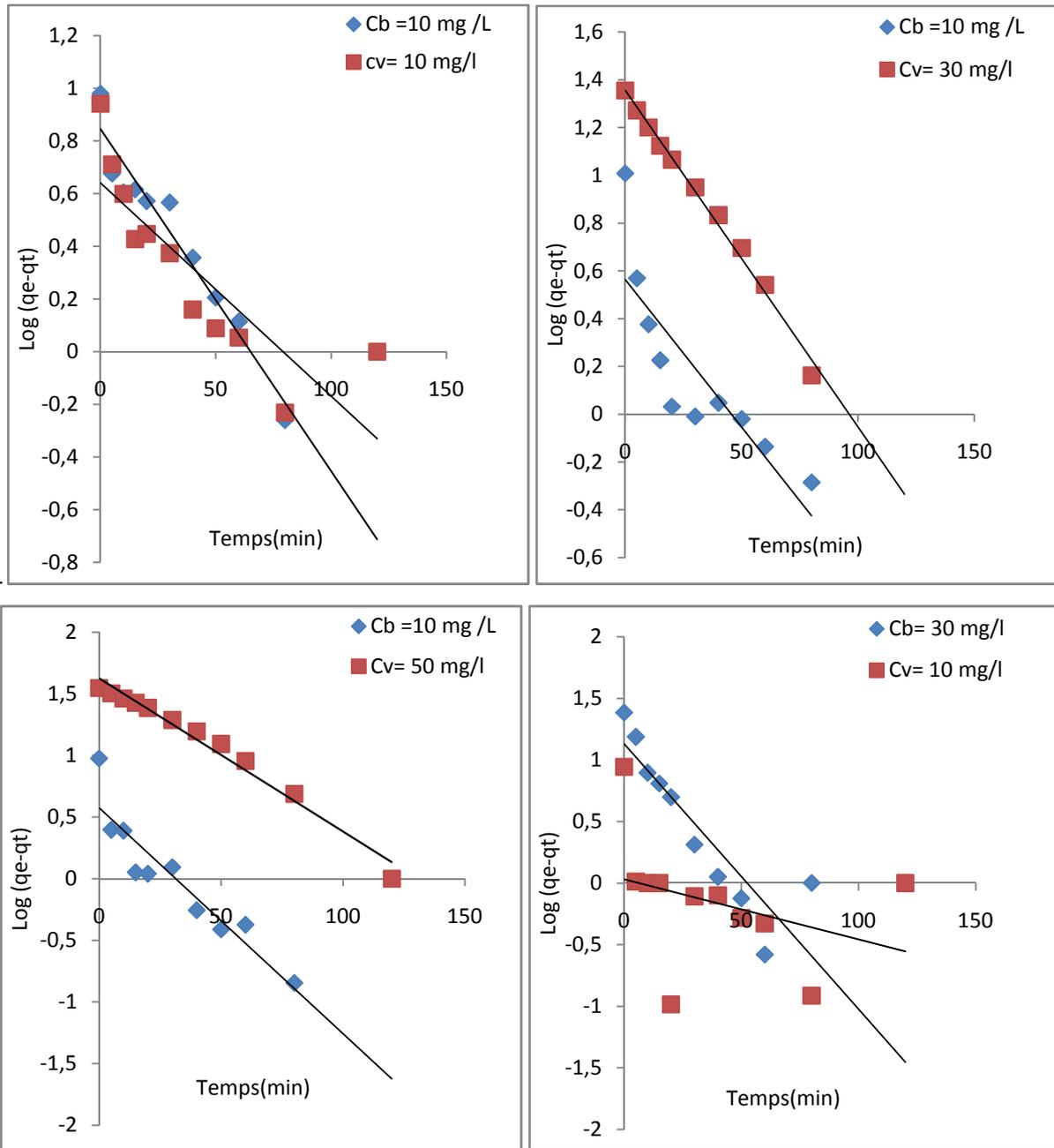
(a) vitesse d'agitation

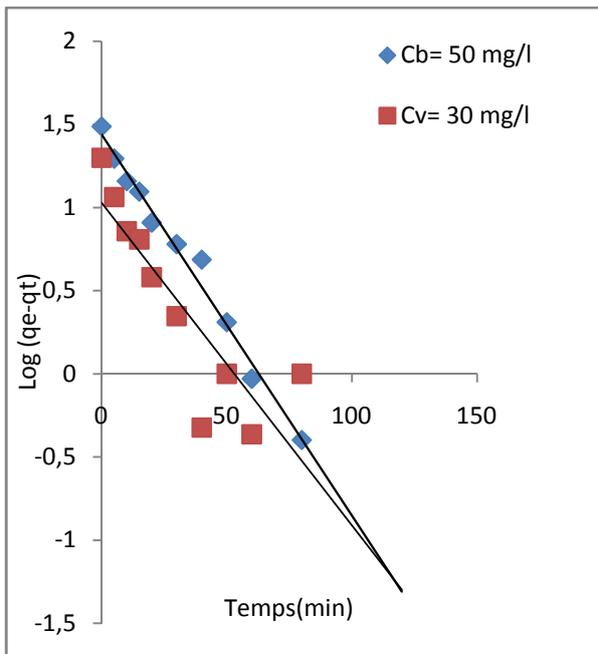
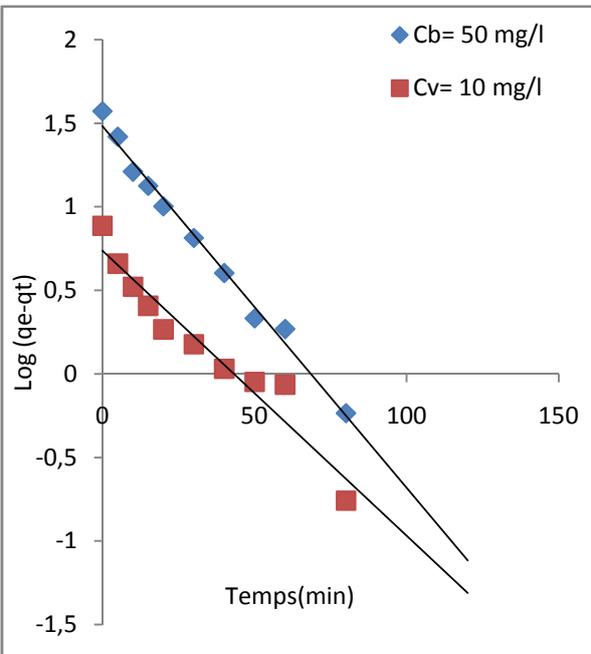
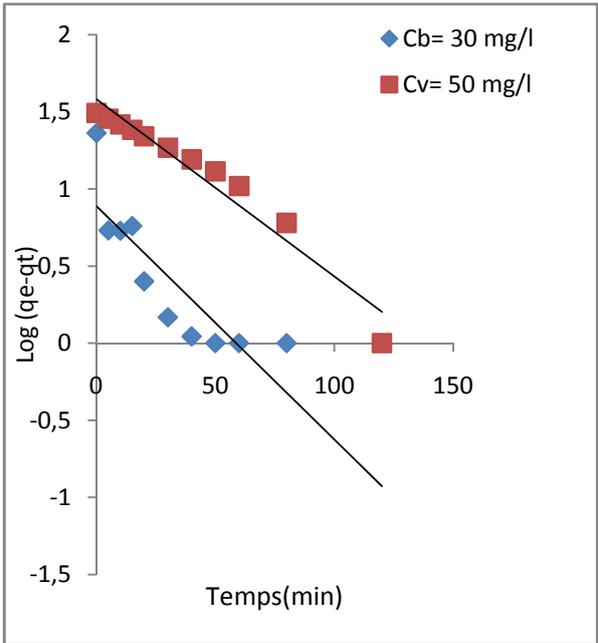
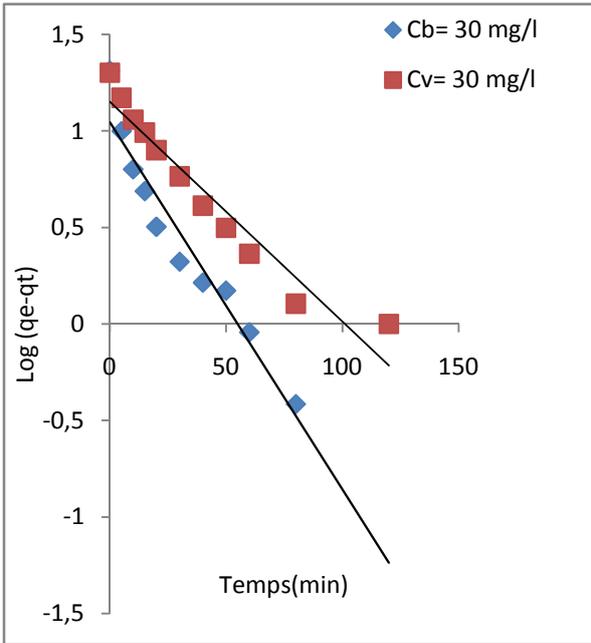
(b) pH initial de la solution

(c) concentration du colorant

(d) masse du matériau

Annexe III : application du model pseudo premier-ordre pour le mélange des deux colorants





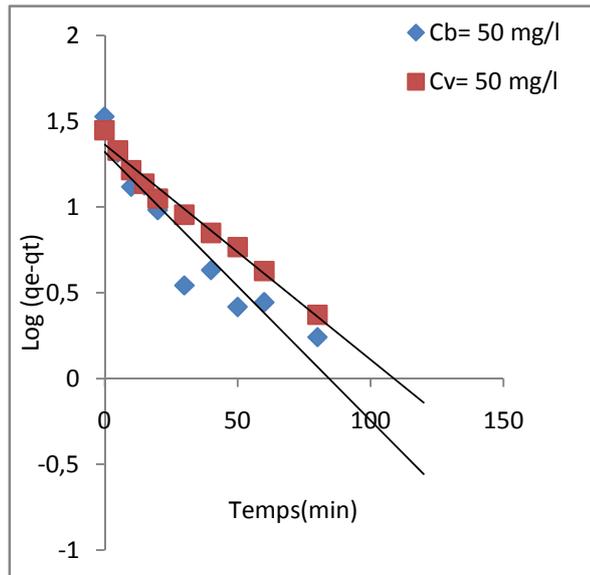
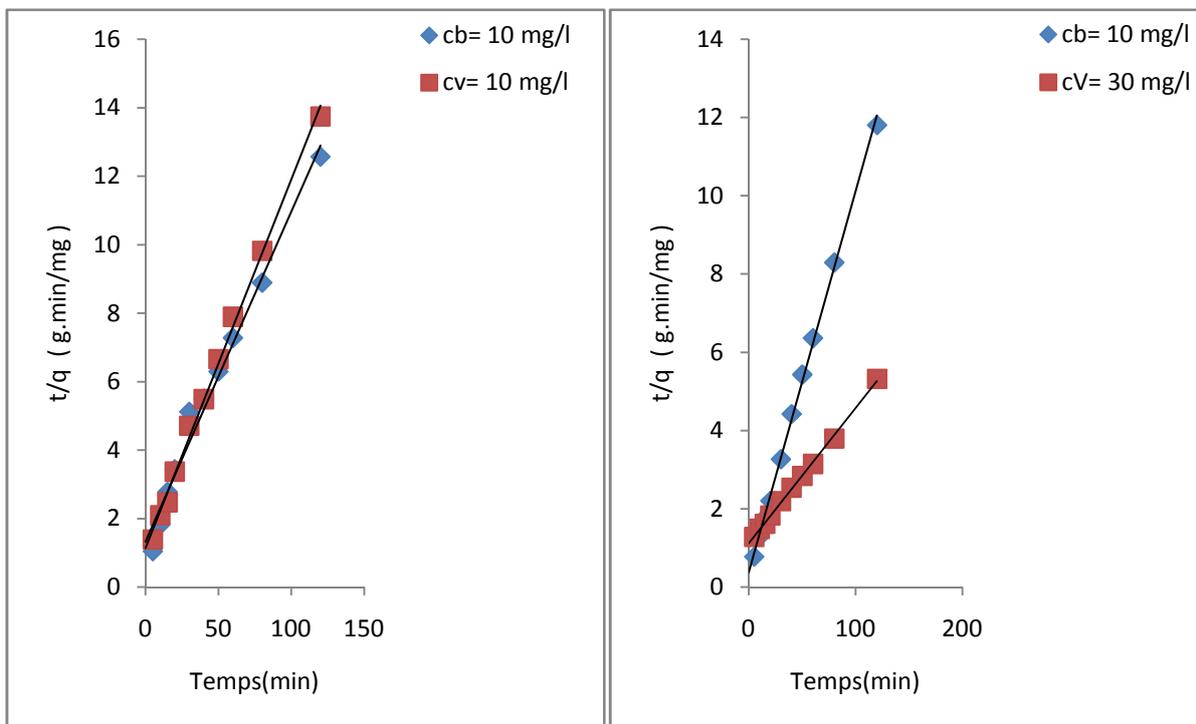
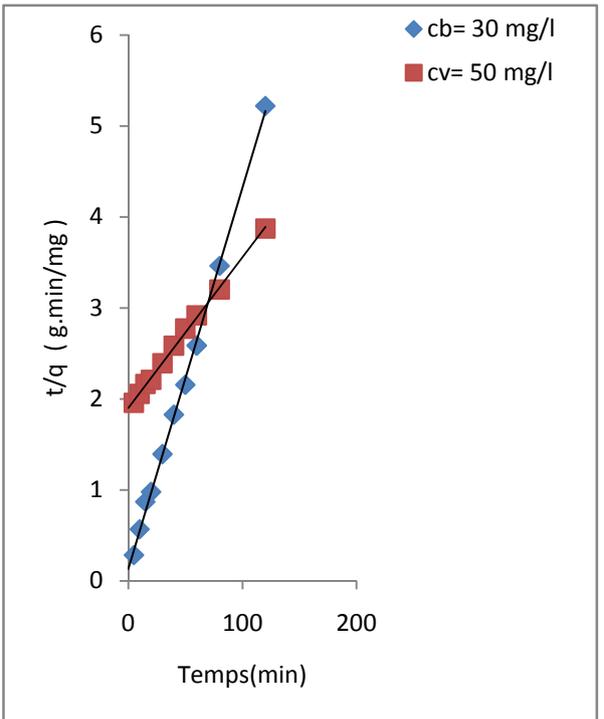
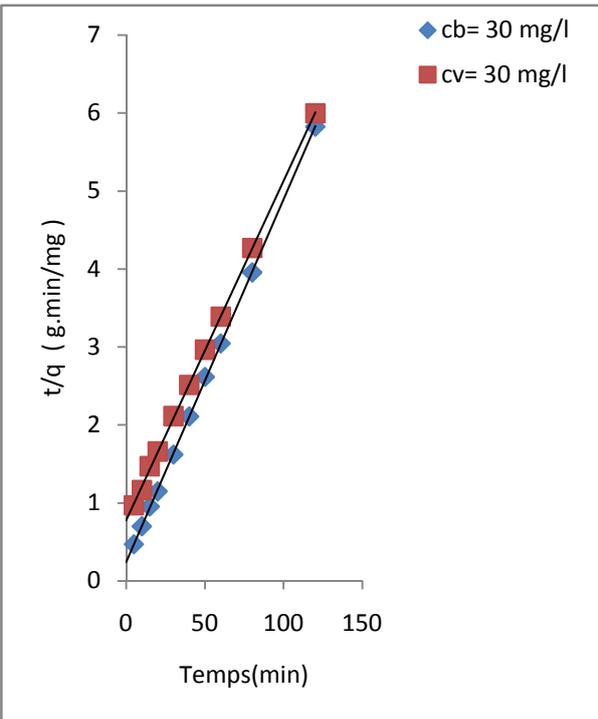
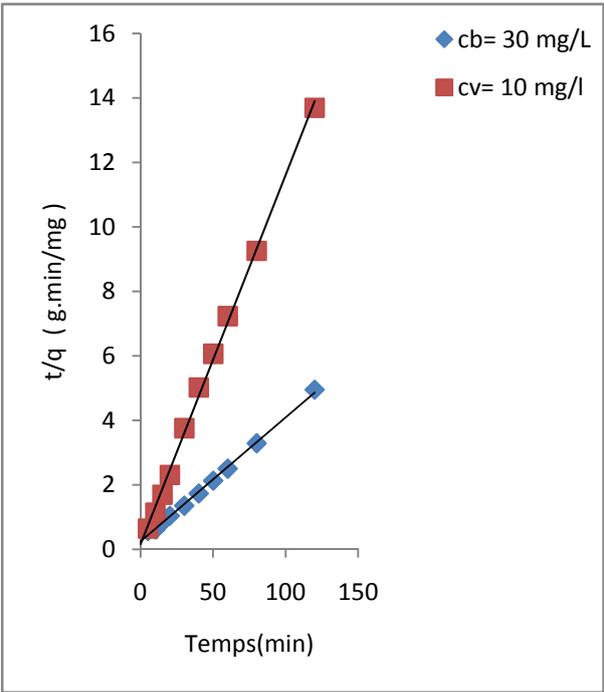
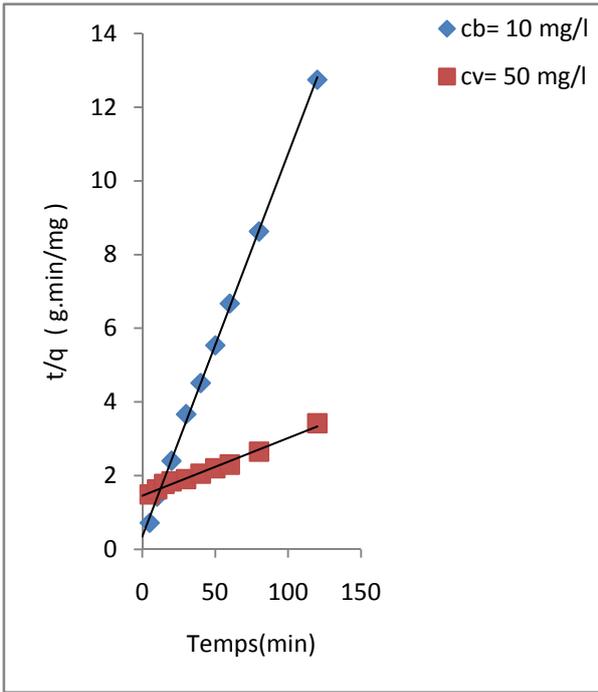


Figure 1. Application du modèle pseudo-premier dans la biosorption du mélange des deux colorants sur l'Ammodaucus Leucotrichus pour différentes concentration

Annexe IV : application du model pseudo second-ordre pour le mélange des deux colorants





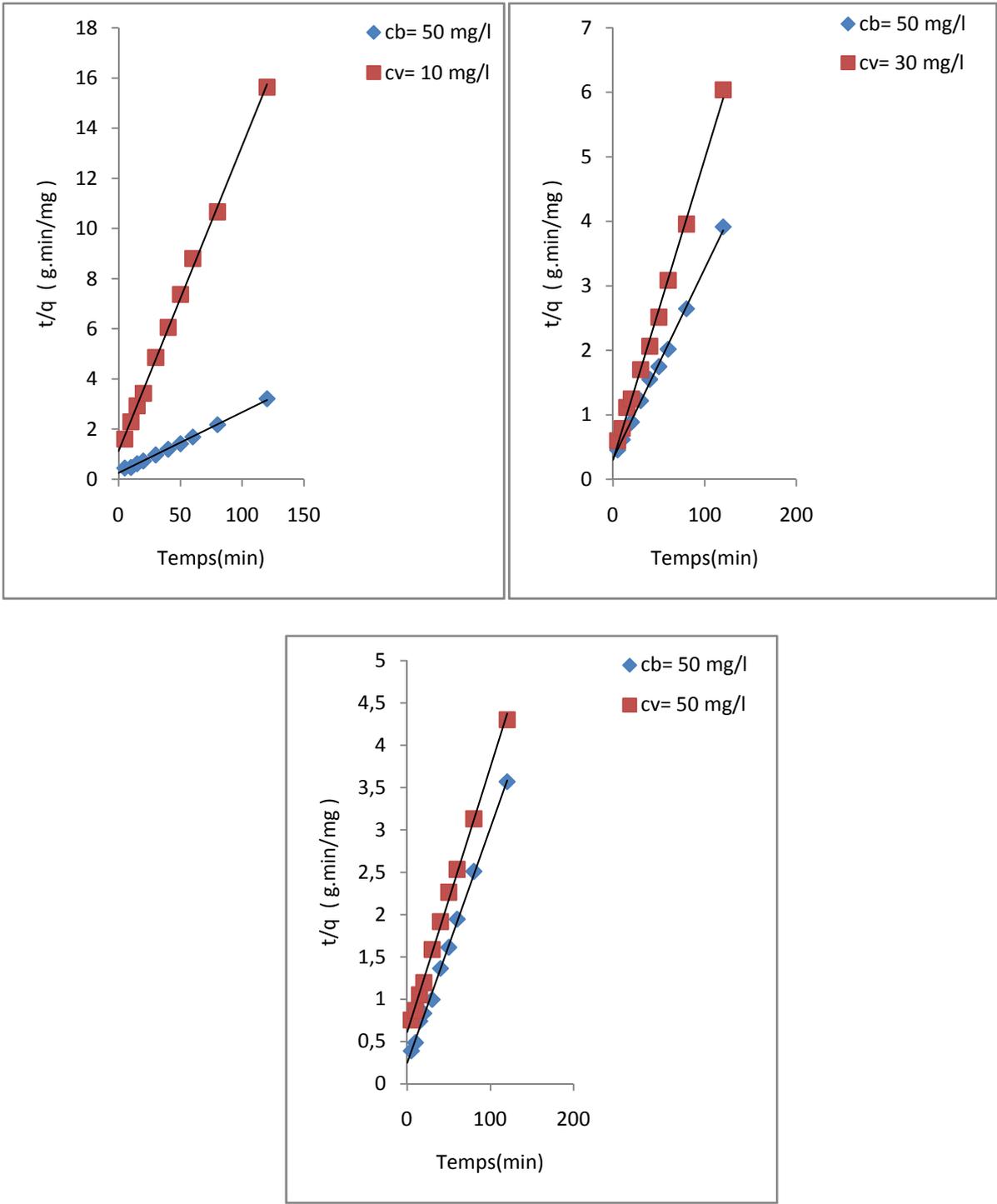


Figure 1. Application du modèle pseudo-second dans la biosorption du mélange des deux colorants sur l'Ammodaucus Leucotrichus pour différentes concentrations initiales.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

I.1. HISTORIQUE DES COLORANTS.....	3
I.2. GENERALITES.....	3
I.3. UTILISATION DES COLORANTS	4
I.4. TRAITEMENTS DES COLORANTS.....	5
I.4.1. Méthodes biologiques.....	6
I.4.1.1. Traitement aérobie	6
I.4.1.2. Traitement anaérobie	6
I.4.2. Méthodes physiques	7
I.4.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	7
I.4.2.2. Filtration sur membrane.....	7
I.4.2.3. Méthode physico-chimique.....	8
I.4.3. Méthodes chimiques	8
I.5. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION	8
I.5.1. Classification des phénomènes d'adsorption.....	9
a) Adsorption chimique (ou chimisorption).....	9
b) Adsorption physique (ou physisorption).....	9
I.5.2. Description du mécanisme d'adsorption	10
I.5.3. Isothermes d'adsorption	10
I.5.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	11
a) Classe L	11
b) Classe S.....	11
c) Classe H.....	12
d) Classe C	12
I.5.3.2. Modèles d'isothermes.....	12
a) Isotherme de LANGMUIR.....	13

b) Le modèle modifié de LANGMUIR pour l'adsorption compétitive.....	13
c) Isotherme de FREUNDLICH.....	14
d) Le model modifié de FREUNDLICH pour l'adsorption compétitive.....	15
I.5.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	15
I.5.4.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	16
I.5.4.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	17

Chapitre II. Matériels et Méthodes

II.1. INTRODUCTION.....	18
II.2. MATERIAU BIOSORBANT	18
II.2.1. Caractéristiques	19
II.2.2. Domaine d'utilisation.....	19
II.2.3. Préparation du matériau biosorbant.....	20
II.3. LES COLORANTS	20
II.3.1. Bleu de méthylène	20
II.3.1.1. Propriétés physiques	21
II.3.2. Vert de malachite	21
II.3.2.1. Propriétés physiques	21
II.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	22
II.4.1. Préparation des solutions.....	22
II.4.2. Déroulements des expériences	22
II.5. TECHNIQUE D'ANALYSE	22
II.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	22
II.5.2. Calcul des quantités adsorbées	25

Chapitre III. Résultats et Discussions

III.1. BIOSORPTION DU BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE SUR AMMODAUCUS LEUCOTRICHUS	26
III.1.1. Optimisation des paramètres de biosorption.....	26
III.1.1.1. Optimisation de la vitesse d'agitation	26
III.1.1.2. Influence du pH.....	27
III.1.2. Effet de la concentration initiale des colorants	28
III.1.3. Effet de la masse du biosorbant	29
III.1.4. Détermination de l'ordre de la réaction	30
III.1.5. Isotherme d'Adsorption	33
III.2. BIOSORPTION DU MELANGE BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE SUR LA PLANTE D'AMMODAUCUS LEUCOTRICHUS.....	36
III.2.1. Effet de la concentration des colorants	36
III.2.2. Détermination du l'ordre de la réaction	40
CONCLUSION.....	43
Références Bibliographiques	45
ANNEXES.....	49

Liste des Figures

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

Figure I.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [32].....	10
Figure I.2. classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [33].	12

Chapitre II. Matériels et Méthodes

Figure II.1. Plante d' <i>Ammodaucus Leucotrichus</i>	18
Figure II.2. Fruit d' <i>Ammodaucus Leucotrichus</i>	19
Figure II.3. <i>Ammodaucus Leucotrichus</i> prêt pour l'utilisation dans l'étude.	
Figure II.4. formule développée de bleu de méthylène.....	21
Figure II.5. formule développée du vert de malachite.	21
Figure II.6. Courbes d'étalonnage des deux colorants au maximum d'absorption de bleu de méthylène	24
Figure II.7. Courbes d'étalonnage des deux colorants au maximum d'absorption du vert malachite.....	24

Chapitre III. Résultats et Discussions

Figure III.1. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène.....	26
Figure III.2. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malchite	27
Figure III.3. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène.....	28
Figure III.4. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite	28
Figure III.5. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène	29
Figure III.6. Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malachite	29

Figure III.7.Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le bleu de méthylène	30
Figure III.8.Variations de pourcentage de biosorption en fonction du temps pour le vert de malchite	30
Figure III.9.Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène.	33
Figure III.10.Isotherme d'adsorption du vert de malachite.	34
Figure III.11.Effet de la concentration en VM sur la cinétique d'adsorption de BM à 10 mg/l et à pH initial.	36
Figure III.12.Effet de la concentration en BM sur la cinétique d'adsorption de VM à 10 mg/l et à pH initial.	37
Figure III.13.Effet de la concentration en VM sur la cinétique d'adsorption de BM à 30mg/l et à pH initial.	37
Figure III.14.Effet de la concentration en BM sur la cinétique d'adsorption de VM à 30mg/l et à pH initial.	38
Figure III.15.Effet de la concentration en VM sur la cinétique d'adsorption .. de BM à 50mg/l et à pH initial.	38
Figure III.16.Effet de la concentration en BM sur la cinétique d'adsorption .. de VM à 50mg/l et à pH initial.	39

Listes des Tableaux

Chapitre I. Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 : Principaux Groupement chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	4
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------

Chapitre II. Matériels et Méthodes

Tableau II.1.couleur du vert de malachite en milieu acide et basique.....	22
----------------------------------------------------------------------------------	-----------

Chapitre III. Résultats et Discussions

Tableau III.1.Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de la vitesse d'agitation.....	31
Tableau III.2.Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de pH.....	31
Tableau III.3.Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de la masse du matériau.	32
Tableau III.4.Différentes constante et valeur de la cinétique de biosorption du BM et VM pour l'effet de la concentration du colorant.	32
Tableau III.5.Les constants K_f et $1/n_f$ de Freundlich, K et Q_m de Langmuir, Pour les deux colorants sur l'Ammodaucus Leucotrichus.....	35
Tableau III.6 : Taux de décoloration a l'équilibre de BM pour des rapports en concentrations variables.	39
Tableau III.7 : Taux de décoloration a l'équilibre de VM pour des rapports en concentrations variables.	39
Tableau III.8. Constantes cinétiques de biosorption du mélange du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-premier ordre.	40
Tableau III.9. Constantes cinétiques de biosorption du mélange du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.....	41

