

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA 1



Faculté de technologie  
Département de génie des procédés  
**MÉMOIRE DE MASTER**

Option : Eau, Environnement et Développement Durable

*Thème :*

Etude de l'élimination du méthyle violet par deux  
biosorbants végétaux Ammi visnagua et  
Ammodaucus leucotrichus

**Présenté par :**

**BACHA Faiza**

**Encadré par :**

*Encadreur : Mr .HAMITOUCHE Adh'ya -eddine*

*Co-encadreur : Mr. LAZHAR Mouloud*

*Promotion 2014*

## ***Remerciements***

*Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés 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 remercie vivement monsieur Hamitouch et M r LAZHARI pour le soin qu'il s sont 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 .*

*je ne saurais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long de cette année, Elles sont trop nombreuses ! Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisations n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.*

## ملخص:

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تطوير المنتجات الطبيعية تحت اثنين من السلائف التي هي النفايات النباتية المستخلصة من نبتة الخلّة و نبتة الكمون السوفي واستخدامهما في نظام دفعة الامتصاص الحيوي لمثيل الأرجواني لعلاج المياه الملوثة. يتم إجراء دراسة الحركية وتحديد الامتصاص الحيوي أيضا إلى تقييم تأثير وقت الاتصال، والتركيز الأولي لمثيل الأرجواني حل الحموضة والكتلة وأداء سرعة التحريك من القضاء على المثيل الأرجواني بواسطة نبتة الخلّة و نبتة الكمون السوفي. وأظهرت النتائج التجريبية للامتصاص الحيوي انه يتم تحقيق كفاءة إزالة المثيل الأرجواني كحد أقصى بنسبة 92.7 % بنبتة الخلّة و 95.85% بنبتة الكمون السوفي و هذا بحضور 1 غرام / لتر من كتلة النبات ، ودرجة الحموضة تقدر ب 8 و 7 لكل من النبتتين عل التوالي ، والمساواة في سرعة التحريك 300 دورة / دقيقة و أيضا 180 دقيقة من الاتصال يكفي لتحقيق حالة من التوازن. وعلاوة على ذلك، تظهر النتائج بشكل عام أن البيانات الحركية التجريبية، اعتمادا على تركيز الأولي موصوفة بشكل جيد مع نموذج الحركية من الدرجة الثانية في حين يوفر النموذج الكيميائي نهج جيد فقط في المناطق التي تقع في بداية المنحنيات.

**كلمات البحث:** الامتصاص الحيوي، المثيل الأرجواني ، نبتة الخلّة ، نبتة الكمون السوفي والنمذجة.

## Résumé

L'objectif principal de ce travail consiste, à valoriser deux sous produits naturel à partir de deux précurseurs qui sont déchets végétales Ammi visnagua et ammodaucus leucotrichus et leurs utilisation, dans la biosorption en système discontinu du méthyl violet susceptible de polluer les eaux.

Au préalable, une étude cinétique et la détermination des isothermes de biosorption sont aussi réalisés pour évaluer l'effet du temps de contact, concentration initiale du méthyl violet , pH de la solution, masse du biosorbant et la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination du méthyle violet et les capacités adsorptionnelle de Ammi visnagua et ammodaucus leucotrichus .

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la biosorption du méthyl violet augmente dans le même sens que la concentration initiale. Le rendement maximal d'élimination (92.7 et 95.85 %) sont atteints pour une masse égale 1 g/L, pH = 8 et 7, et une vitesse d'agitation égale à 300 tr/mn pour Ammi visnagua et ammodaucus leucotrichus

respectivement. Un temps de contact de 180 minutes est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre adsorbant–adsorbat.

De plus les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales, en fonction de la concentration initiale, sont bien décrites avec le modèle de pseudo-deuxième ordre alors que le modèle d'Elovitch permet une bonne approche uniquement dans les domaines situés au début des courbes.

Les résultats montrent également que l'équilibre adsorptionnelle peut être représenté par le modèle de Langmuir.

**Mots clés :** biosorption, méthyle violet, Ammi visnagua, Ammodaucus leucotrichus, modélisation.

### **Abstract**

The main objective of this work is the valorization of natural by-products from two precursors: vegetal waste Ammi visnagua and ammodaucus leucotrichus . This sorbents are used in the bisorption of methyl violet in batch systems that can pollute water.

Batch kinetics and isotherm studies were carried out to evaluate the effect of contact time, initial concentration, pH of the solution and the mass of sorbent and speed of agitation on the removal efficiency of methyl violet.

The experimental results showed that the maximum removal efficiency of methyl violet may reach (92.7 et 95.85 %), mass sorbent equal to 1g/L, at PH= 8 and 7, speed of agitation equal to 300 tr/mn and law initial concentration of MV onto Ammi visnagua and Ammodaucus leucotrichus respectively .A contact time of 180 minutes is sufficient to achieve a state of pseudo-equilibrium sorbent-sorbate .

In addition, the overall results show that experimental data kinetic are well described with the model of pseudo-second order while the Elovitch model comes only at the beginning of the curve. The experimental data show also that the biosorption equilibrium was well represented by Langmuir isotherm model.

**Keywords:** biosorption, methyl violet, Ammi visnagua, Ammodaucus leucotrichus.



## Sommaire

Introduction générale	1
	2
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur les colorants	3
I.2. Différents types de colorants	4
I.2.1. classification tinctoriale	7
I.3. Utilisation et application des colorants	8
I.4. Traitement des eaux colorées	9
I. 4.1. Méthodes biologiques	10
I.4.1.1. Traitement aérobie	10
I.4.1.2. Traitement anaérobie	10
I.4.2. Méthodes physiques	11
I.4.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	11
I.4.2.2. Filtration sur membrane	11
I.4.2.3. Méthode physico-chimique	12
I.4.3. Méthodes chimiques	12
I.5. Le phénomène d'adsorption	13
I.5.1. Description du phénomène d'adsorption	13
I.5.2. Classification des phénomènes d'adsorption	13
I.5.3. Description du mécanisme d'adsorption	14
I.5.3.1. Isothermes d'adsorption	14
I.5.3.2. Classification des isothermes d'adsorption	15
I.5.3.3. Modèles d'isothermes	16
I.5.3.3. 1. Isotherme de LANGMUIR	16
I.5.3.3.2. Isotherme de FREUNDLICH	17
I.5.3.3.3. Isotherme de TEMKIN	17
I.5.3.3.4. Isotherme de Dubinin-Raduskevich	18
I.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	18
I.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	19
I.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	19
I.6.3. Modèle de la cinétique d'Elovich	20

## Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1.Introduction	21
II.2. Matériaux biosorbants	21
II.2.1.Ammi visnagua	21
II.2.2. Ammodaucus leucotrichus	22
II.2.3. Préparation des deux biosorbants	23
II.3. choix du soluté étudié	23
II.4. Dispositif expérimental	24
II.4.1. Préparation des solutions	24
II.4.2. Déroulements des expériences	24
II.4.3. Technique d'analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	25
II.4.4.calcul des quantités adsorbées	26

## Chapitre III : Biosorption du méthyle violet sur Ammi visnagua et Ammodaucus leucotrichus

III.1. Etude de la biosorption de méthyle violet en système discontinu	27
III.1.1. Effet de la vitesse d'agitation	27
III.1.2. Influence du pH	28
III.1.3. Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination	29
III.2.Etude de la cinétique	30
III.2.1.Effet du temps de contact	30
III.2.2. Effet de la concentration initiale	32
III.2.3. Modélisation de la cinétique	32
III.2.3.1. Modèle pseudo d'ordre 1et 2	32
III.2.3.2 Modèle cinétique d'Elovitch	35
III.3. Isotherme d'adsorption	38
III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	38
Conclusion générale	43
Références bibliographiques	



## Liste des Abréviations

- A** : Absorbance.
- C** : La concentration du soluté.
- C<sub>0</sub>** : concentration initiale du plomb (mg/L).
- C<sub>e</sub>** : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
- C<sub>r</sub>** : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).
- K<sub>f</sub>** : Constante de Freundlich.
- K<sub>1</sub>** : Constante de Langmuir.
- K<sub>t</sub>** : Constante de Temkin
- K<sub>1</sub>** : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).
- K<sub>2</sub>** : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).
- 1/n** : l'intensité de l'adsorption.
- q<sub>e</sub>** : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q<sub>m</sub>** : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- q<sub>t</sub>** : la capacité d'adsorption à l'instant t.
- V** : volume de la solution (L).
- m** : masse de l'adsorbant (g).

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation

**R** : Rendement d'élimination (%)

**MV** : méthyle violet

**AV**: Ammi visnagua

**AM**: Ammodaucus leucotrichus

# *CHAPITRE I*

## *Synthèse bibliographique*

# CHAPITRE II

*Matériel*

*et*

*Méthode*

# *Chapitre III*

*Biosorption du  
méthyle violet sur  
Ammi visnagua et  
Ammodaucus  
leucotrichus*

*Références  
bibliographique*

# *Introduction*

# *Conclusion*



## INTRODUCTION

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.

Les colorants 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 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 le cours d'eau sans traitement préalable.

De ce fait, ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est difficilement biodégradable et toxique ce qui nécessite un traitement avant de l'évacuer dans la nature. Pour cela plusieurs types de traitement ont été utilisés notamment (l'osmose inverse, procédés membranaires, dégradation par photocatalyse, oxydation avancée, adsorption sur charbon actif, dégradation biologique) 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 (sciure de bois, déchets, charbon actifs....), d'où vient la notion des bio-adsorbants. En effet, 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 tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, les pulpes de betterave ...etc.

Dans ce travail de mémoire, l'objectif principal est la valorisation de deux déchets végétaux (*Ammivisnaga*, *Ammodaucus Leucotrichus*) dans le domaine de décoloration des eaux. Les essais réalisés, nous ont permis de constater que les deux biosorbants bénéficient d'un très grand pouvoir d'adsorption vis-à-vis le composé coloré. C'est pourquoi nous avons envisagé de tester ces deux biosorbants dans le domaine de traitement des eaux colorées de certains polluants tels que le Méthyl violet.

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

Le manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à des généralités sur les colorants et sur l'adsorption.

Le deuxième chapitre présente la préparation des deux biosorbants *Ammi visnaga* et *Ammodaucus leucotrichus*, la fin de ce chapitre est consacré à la présentation des procédures expérimentales utilisés pour l'étude de la biosorption de méthyle violet.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et discussion des résultats obtenues relatifs à l'application des deux déchets végétales aux testes de la biosorption du méthyle violet en systèmes discontinue.

Enfin une conclusion de l'étude est exposée.

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

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, et les vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> 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 [1].

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 [2]. 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 liaison  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3].

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

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

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 l'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 : résistances 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 [2].

## I.2. 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 procédés 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 (colorant azoïques, anthraquinoniques, triaziniques...) ou sur la base du domaine d'application [4,5].

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

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 [6,7]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à 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 [7]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

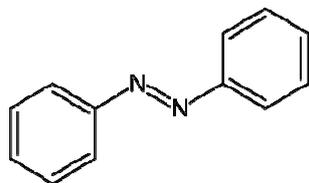


Figure I-1 : molécule d'un colorant azoïque

✓ 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.

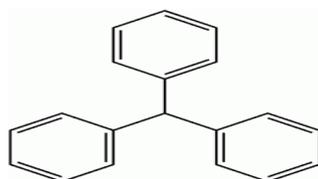


Figure I-2 : molécule d'un colorant triphénylméthane

✓ Les colorants xanthènes

Les colorants axanthènes sont des composés qui les 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 [8].

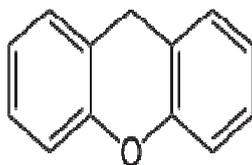


Figure I-3 : molécule d'un colorant xanthène

### I.2.1. classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application

- ✓ Les colorants acides ou anioniques :

Ils permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable 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.

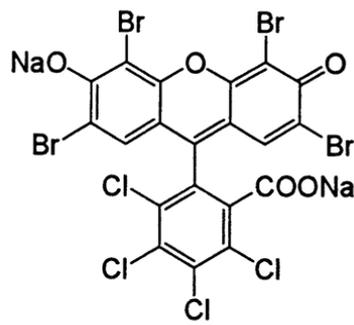


Figure I-4: colorant Acide red 92

- ✓ les colorants cationiques (ou basiques) :

Les colorants basiques ou cationiques 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 (I-5)).

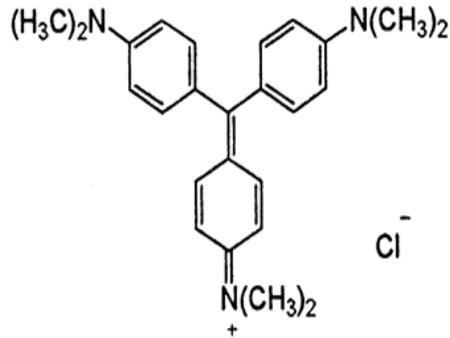


Figure I-5: colorant C.I. Basic violet

✓ Les colorants directs:

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $R-SO_3Na$ ), ils sont solubles dans l'eau et qui 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.3. Utilisation et application 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,...).[9]

#### **I.4. Traitement des eaux colorées**

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 [10] et kurbus et al. [11] 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, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- ✓ Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),

- ✓ Méthode compléxométrique,
- ✓ 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 [12]. 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 [13,14]. 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 [15,16]. Venceslau et al. [17] 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.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 [18].

### **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 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» [19-20]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [21], 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 [20] 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 floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes 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 [10,22]. 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 [23].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  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 [24]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [25] 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 trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels est cancérigènes pour l'homme.

## **I.5. Le phénomène d'adsorption**

### **I.5.1. Description du phénomène 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 [26]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [27]. 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.5.2. Classification des phénomènes d'adsorption**

L'adsorption est divisée en deux types :

#### **✓ 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 absorbées. 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 [28]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

#### **✓ Adsorption physique (ou physisorption)**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'absorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'absorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [26-28]. 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 [28,29]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules absorbées. La distinction entre les deux types d'absorption 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.5.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.6 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.

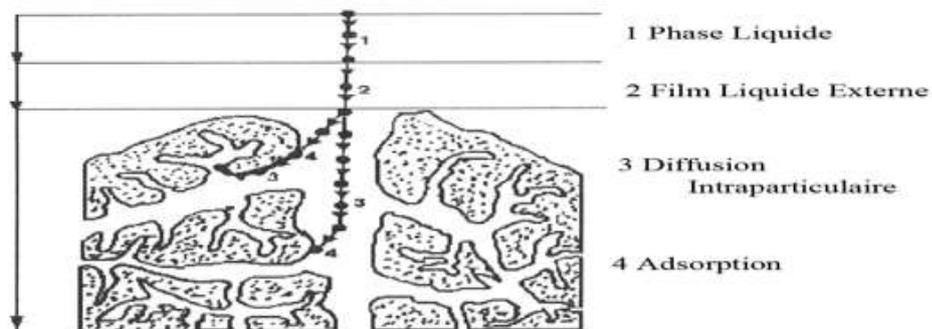


Figure I.6. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [30].

#### I.5.3.1. 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.

### I.5.3.2. 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.7 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

#### 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 [31].

#### 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 filots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [31].

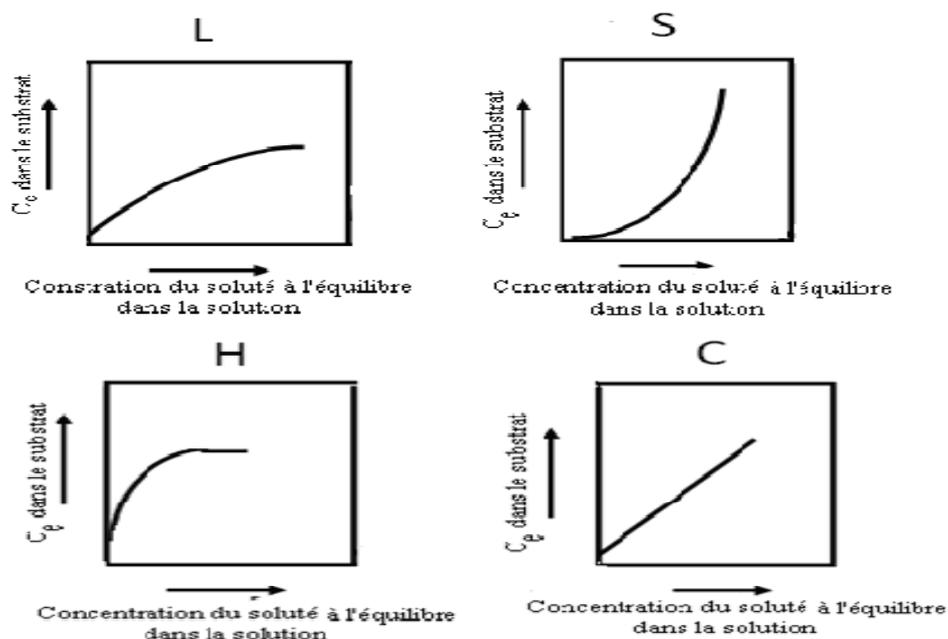


Figure I.7.classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [31].

## 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 [31].

## 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. [31].

### I.5.3.3. 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.

#### I.5.3.3. 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 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:

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [32]:

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

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 mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [33].

#### **I.5.3.3.2. 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 [28]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.3)$$

$q_e$  : 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 [34]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.4)$$

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  $\ln K_f$ .

#### **I.5.3.3.3. Isotherme de TEMKIN**

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [35]:

$$q_e = (RT/b_t) \text{Ln} (K_t \cdot C_e) \quad (\text{I.5})$$

ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \text{Ln} K_t + B_1 \quad (\text{I.6})$$

Avec  $B_1 = RT/b_t$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et  $K_t$  ( $\text{Lg}^{-1}$ ), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

#### I.5.3.3.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [35]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [35]. L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.7})$$

L'équation (I.7) peut être linéarisée sous forme :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.8})$$

Avec  $q_m$ , la capacité maximum théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide et  $\varepsilon$ , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \text{Ln} (1 + (1/C_e)) \quad (\text{I.9})$$

La constante  $\beta$  représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution.  $\beta$  et  $E$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) sont liés par la relation [35].

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

Ainsi, en traçant  $\text{Ln} q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  il est possible d'obtenir la valeur de  $q_m$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) et  $\beta.E$  permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si  $E$  est comprise entre 8 et 16  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de  $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est de nature physique et si  $E > 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  le processus est dominé par la diffusion intra particule.

#### I.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

### I.6.1. 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 [36].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [37].

La loi de vitesse s'écrit:

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (I.10)$$

Avec:

$q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g<sup>-1</sup>),

$t$ : le temps de contact (min),

$k_1$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>).

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (I.11)$$

### I.6.2. 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 [38]. 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.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.12)$$

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

$$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (I.13)$$

Avec :

$K_2$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>),

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g<sup>-1</sup>).

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

### I.6.3. Modèle de la cinétique d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée. L'équation d'Elovich peut être exprimée comme suit [39].

$$q_t = 1/b \cdot \ln(ab) + 1/b \cdot \ln(t) \quad (\text{I.14})$$

où la constante « a » représente le taux initial d'adsorption et « b » une constante liée à l'énergie d'activation et la chaleur d'adsorption [39].

## **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 ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la biosorption du colorant méthyle violet sur un déchet d'origine végétal l'*Ammodaucus Leucotrichus* et *Ammi visnagua*, qui sont deux biosorbants naturel qui sont en abondance dans le désert Algérien (Sahara). Le déchet des plantes sont utilisés après avoir extrait l'huile essentielle, (sans traitement préalable).

## **II.2. Matériaux biosorbants**

### **II.2.1.Ammi visnagua**

Il s'agit d'un membre des *Apiaceae* (*Ombellifères*) famille largement distribué en Europe, en Asie et en Afrique du Nord et aussi dans le monde entier comme espèce introduite.

En conséquence, les espèces de la famille *Apiaceae* sont bien connues pour leur importance économique et de la diversité des essentiels de huiles. L'extrait de fruit de l'*Ammi visnagua* est un médicament à base de plantes connus et utilisés dans le traitement des maladies coronaires et de l'asthme bronchique, par conséquent, également une matière première importante pour industrie pharmaceutique.

*Ammi visnagua* est une plante annuelle ou bisannuelle herbe de plus en plus d'une érection de pivot à une hauteur maximale de environ 1,0 m. La racine est engraisé et ressemble à la racine de la carotte. Les feuilles sont jusqu'à 20 cm de long et généralement ovale de forme triangulaire mais disséqué dans de nombreux petits linéaire segments à lancéolées. Les tiges sont dressées et très ramifié. L'inflorescence est une ombelle composée

de blanche fleur et hautement gonflé à la base, par la suite, il devient ligneux et utilisé comme cure-dents.



Figure II.1.Plante d'Ammi visnagua



Figure II.2.Fruit d'Ammi visnagua

### II.2.2. *Ammodaucus leucotrichus*

*Ammodaucus leucotrichus* est appartenant à la famille des plantes Apiaceae (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. Leur domaine d'utilisation est vaste, après avoir extraire les huiles essentielles de la plante l'extrait de fruit de l'*Ammodaucus leucotrichus* est un médicament à base de plantes connus et utilisés comme un antispasmodique, carminatif, antiseptique gastro-intestinale. Et traditionnellement utilisée contre les diarrhées infantiles, le froid et la fièvre et la lithiase urinaire.

*Ammodaucus leucotrichus* est une 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 transforment 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 à un nid d'oiseau, avec les graines à 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.



Figure II.3.Plante d'Ammodaucus Leucotrichus    Figure II.4.Fruit d'Ammodaucus Leucotrichus

### II.2.3. Préparation des deux biosorbants

Après extraction de l'huile essentielle, le déchet de l'Ammi visnaga et l'Ammodaucus leucotrichus ont été collectés au niveau du centre de recherche de Bou-Ismaïl (C.R.A.P.C). Le déchet a été manuellement lavé avec de l'eau distillée puis séché à l'étuve à 60° C pendant 48 heures, et enfin broyer afin d'obtenir des grains de petite taille inférieure à 700 µm. la biomasse obtenue est stockée dans un dessiccateur.

### II.3. choix du soluté étudié

Pour évaluer l'efficacité des deux biosorbants dans le traitement des eaux usées industrielles, nous avons choisi le colorant basique méthyle violet (MV) comme polluant modèle.

Le méthyl violet 2B d'où sa molécule contient 4 groupements méthyle est connu en tant que violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyle augmente, utilisé surtout en microbiologie :

Dans la coloration de Gram

Dans certains milieux sélectifs (par exemple, dans la gélose de Drigalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif).

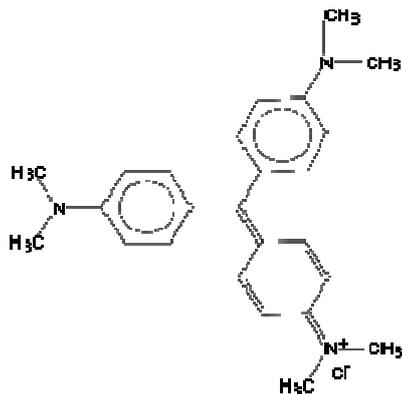


Figure II.5 : Formule développée du méthyle violet 2B.

#### ✓ Propriété physique

Le violet de méthyle 2B ( nom IUPAC : N-(4-(bis (4-(diméthyle amino) phényle) méthylène ) cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène) de chlorure de méthanamminium ) est une poudre verte , qui est soluble dans l'eau et l'éthanol , mais pas dans le xylène. Il apparaît en couleur jaune à pH faible (~0.15) et change en violet avec augmentation du pH à 3.

### II.4. Dispositif expérimental

Cette partie décrit l'étude de la biosorption du colorant (MV) sur l'*Ammodaucus Leucotrichus* et l'*Ammi visnagua*.

#### II.4.1. Préparation des solutions

Les solutions sont préparées dans de l'eau distillée en dissolvant les quantités requises de colorant.

#### II.4.2. Déroulements des expériences

Les expériences ont été réalisées en « mode batch », méthode de simple équilibre, dans des erlenmeyers de 100 mL contenant un volume aqueux de 50 mL du colorant.

La solution du colorant est agitée à l'aide d'un agitateur orbital (IKA 130s) au cours de l'adsorption pour chaque paramètre opératoires (pH, vitesse d'agitation, concentration du colorant, masse de biosorbant) puis nous avons effectué des prélèvements de 1 mL à l'aide

d'une pipette de 5 mL pour différents axe de temps (5mn, 10mn, 15mn, 20mn, 30mn, 40mn, 50mn, 60mn, 80mn, 120mn ,180mn), puis on dilue 10 fois afin de déterminer la concentration résiduelle du colorant, selon différents paramètre opératoire.

Il faut signaler que chaque erlenmeyer correspond à un temps t et t<sub>0</sub> ce dernier présente l'instant qui correspond au début de la manipulation.

#### **II.4.3. Technique d'analyse par 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<sub>0</sub> 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.

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

Avec:

A : Absorbance

$\epsilon$  : coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

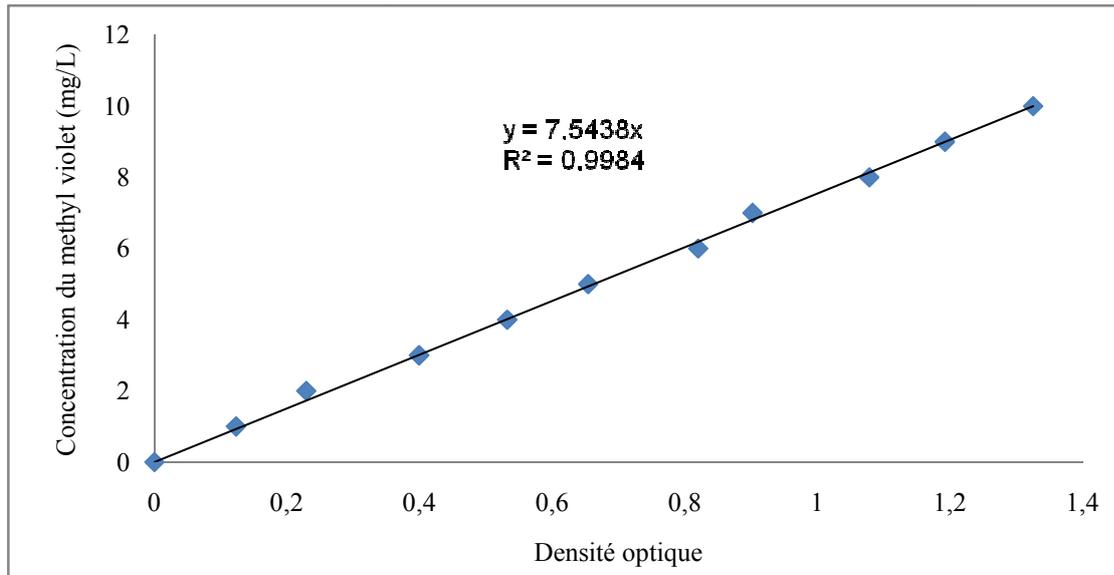


Figure II. 6 : Courbe d'étalonnage du méthyle violet

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (SPECORD201 analytik jena), possédant une large gamme spectrale qui peut analyser les effluents liquides à l'aide d'une cellule en QUARTZ de 10 mm et les solides à l'aide d'une sphère d'intégration i. la longueur d'ondes qui correspond au maximum d'adsorption,  $\lambda_{\max}$  est de l'ordre de 588nm pour le colorant MV.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 10mg/l, la courbe d'étalonnage du colorant est donnée par la courbe de la (figure II.6).

#### II.4.4.calcul des quantités adsorbées

Les calculs des quantités et pourcentages adsorbés sont effectués comme suit :

- ✓ calcul des quantités adsorbées

$$q_{\text{ads}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) / R \quad (\text{II.2})$$

- ✓ pourcentage de décoloration

$$P(\%) = 100 * (C_0 - C_{\text{eq}}) / C_0 \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$q_{\text{ads}}$  : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

$C_0$  : concentration initial en mg/L.

$C_{\text{eq}}$  : concentration à l'équilibre en mg/L.

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

### III.1. Etude de la biosorption de méthyle violet en système discontinu

#### III.1.1. Effet de la vitesse d'agitation

La figure III.1 présente la variation du rendement d'élimination du MV en fonction de la vitesse d'agitation.

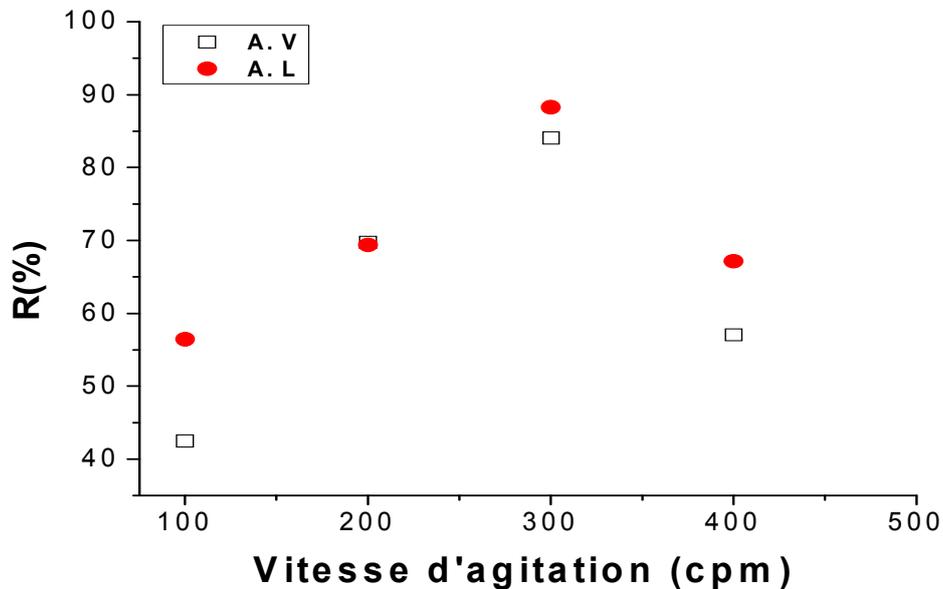


Figure III.1. variation de la vitesse d'agitation pour A.V- Ammi visnagua ; A.L- Ammodaucus leucotrichus à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 8.1$  et  $7.04$ .

Les courbes de cette figure III.1 montrent que le rendement d'élimination du méthyl violet augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation pour atteindre un maximum puis diminue graduellement. En effet, les rendements d'élimination augmentent de 42 à 84 % et de 54 à 88 % lorsque la vitesse d'agitation augmente de 100 à 300 tr/ min, il diminue par la suite jusqu'à 57 à 67 % lorsque la vitesse diminue à 400 tr/ min sur AV et AL respectivement. Le rendement maximal est obtenu à une vitesse d'agitation égale à 300 tr/min. Cette vitesse est suffisante pour favoriser le contact entre les particules des deux supports et le colorant et ne pas briser les forces d'adsorption.

### III.1.2. Influence du pH

La figure III.2 présente la variation du rendement d'élimination du MV en fonction de pH.

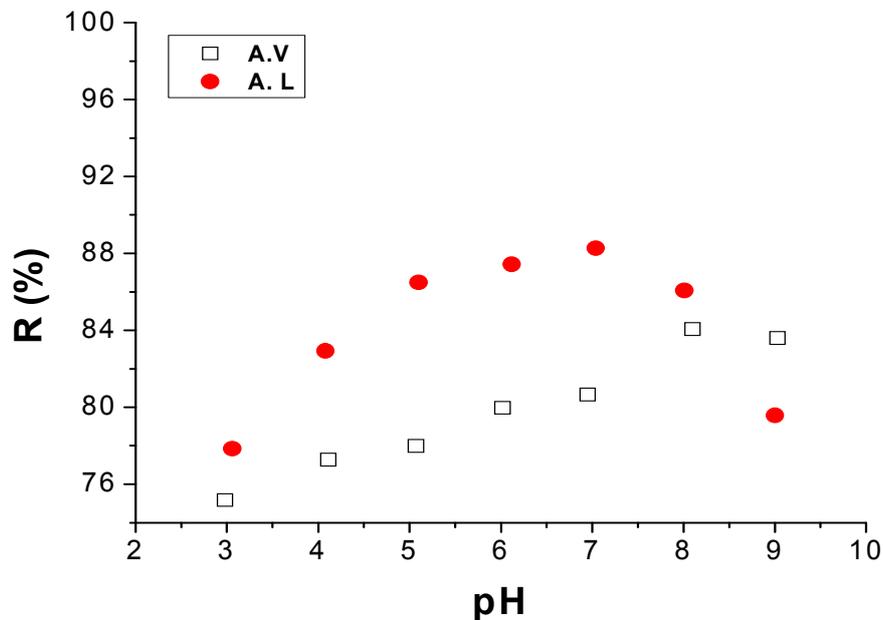


Figure III.2. variation du rendement d'élimination du MV sur A.V- Ammi visnagua ; A.L- Ammodaucus leucotrichus en fonction du pH à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 8.1$  et  $7.04$ .

Les courbes de cette figure III.2 montrent que :

- ✓ le rendement d'élimination du méthyle violet par Ammodaucus leucotrichus augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre un maximum à pH égale à 7.04 puis diminue au delà de 7.
- ✓ Sur Ammi visnagua, le rendement d'élimination du méthyle violet augmente lorsque le pH augmente de 3 à 8.1 puis se stabilise. Le rendement est maximal dans un domaine de pH allant de 8 à 10.

L'apport des protons  $\text{H}^+$  sur le biosorbant entraîne une nette diminution de la biosorption, qui est du probablement à la neutralisation des charges négatives du biosorbant et défavorise l'adsorption du méthyle violet à travers les forces répulsive.

L'augmentation du pH entraîne la déprotonation, ce qui favorise les interactions entre le méthyle violet et les sites actif.

### III.1.3. Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination

La figure III.3 représente l'évolution du rendement d'élimination du MV en fonction de la masse sur l'Ammi visnagua et l'Ammodaucus leucotrichus .

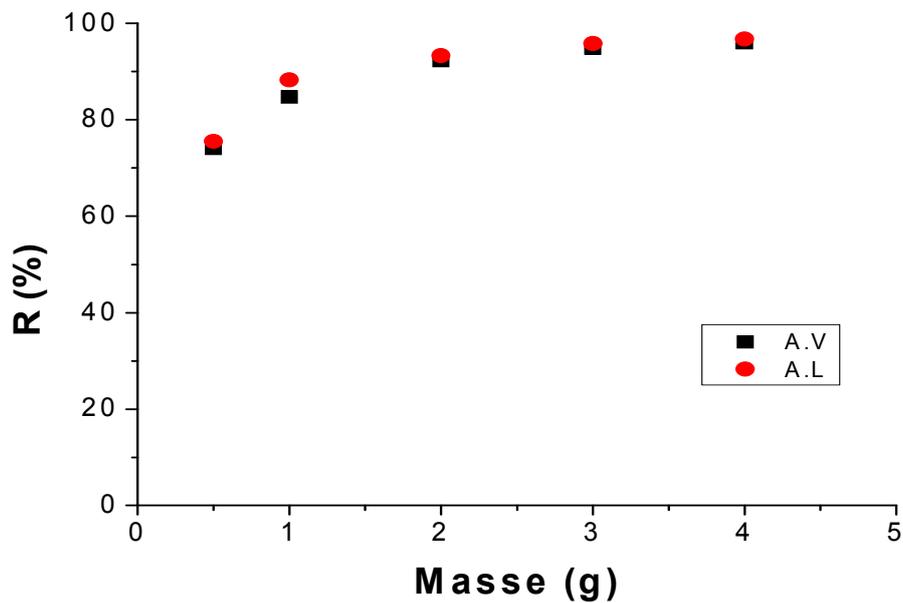


Figure III.3. Variations du rendement d'élimination du MV en fonction de la masse des A.V- Ammi visnagua ; A.L- Ammodaucus leucotrichus à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 8.1$  et  $7.04$ .

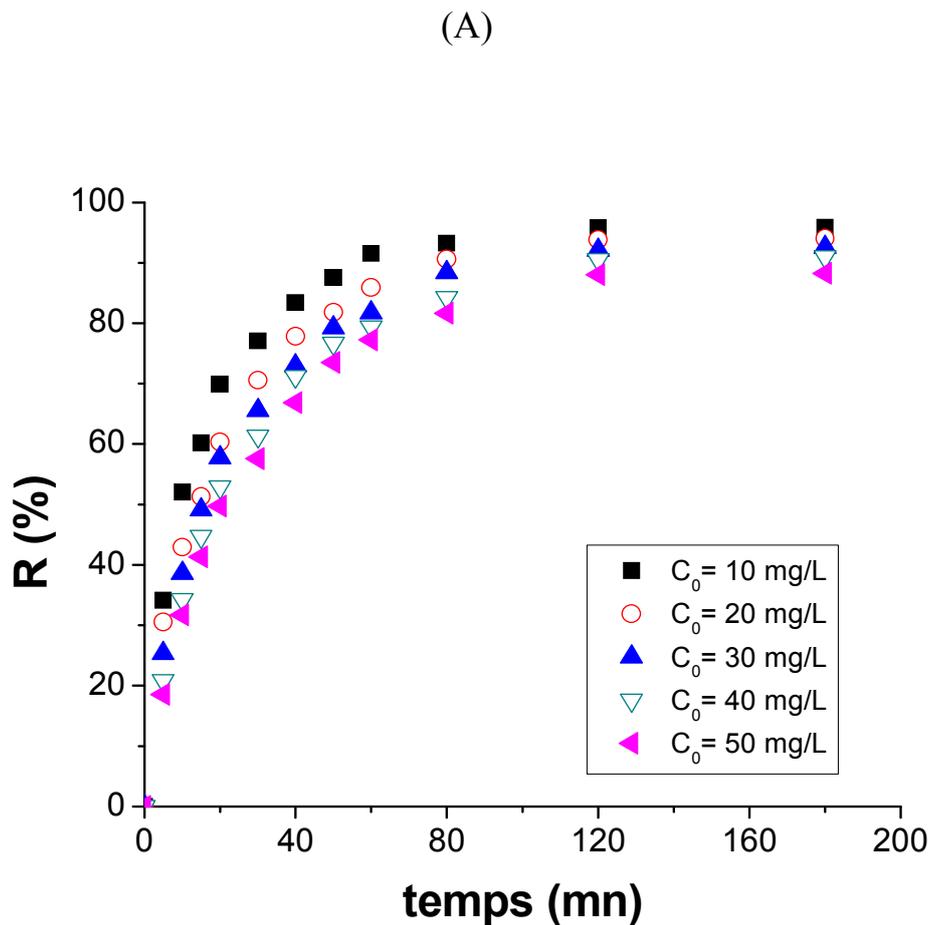
Les résultats montrent que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse du biosorbant. En effet, les rendements d'élimination augmentent de 74 à 84 % et 75 à 88 % lorsque la masse augmente de 0.5 à 3g/L sur AV et AL respectivement. Suivi par une stabilisation du rendement. Donc, le rendement d'élimination maximale est obtenu pour une masse égale à 3g/L pour les deux biosorbants (AV et AL).

Ceci peut être expliqué par le fait que le nombre de sites actifs disponible est d'autant plus important que la masse est grande, ce qui favorise l'élimination d'une importante quantité du colorant.

### III.2. Etude de la cinétique

#### III.2.1. Effet du temps de contact

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du MV, obtenue sur l'Ammi visnagua et l'Ammodaucus leucotrichus sont données sur les (Figures III.4). Les courbes représentent les rendements d'élimination du MV adsorbée en fonction du temps pour différentes concentrations initiale de (10 ; 20 ; 30 ; 40 et 50 mg.L<sup>-1</sup>).



(B)

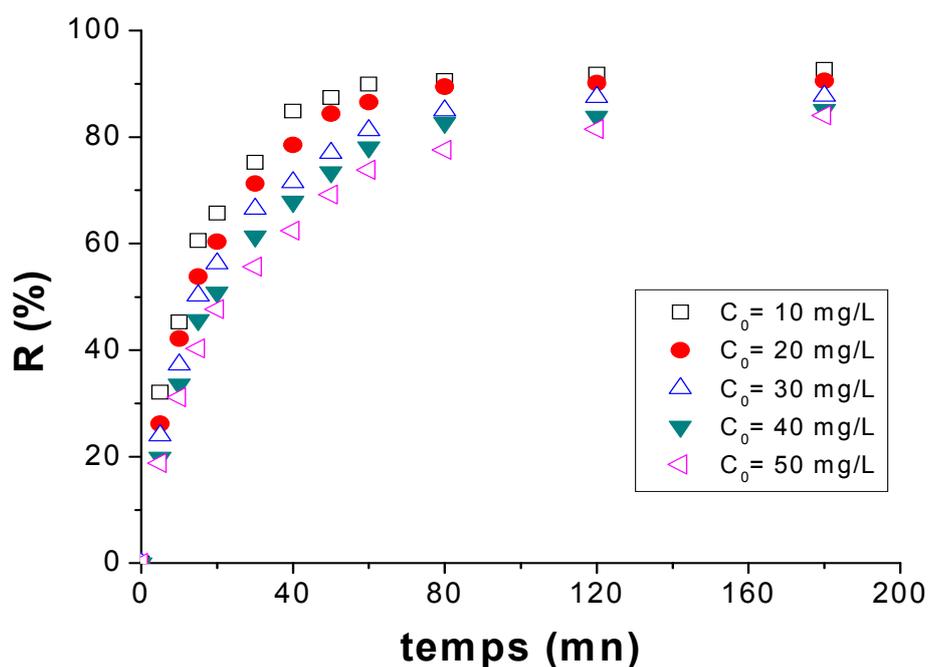


Figure III.4. Variations de pourcentage d'élimination de MV en fonction du temps pour différentes concentrations initiales à  $T = 22$  °C,  $m = 1$  g,  $pH = 8.1$  et  $7.04$ .

(A) : *Ammi visnagua* ; (B) : *Ammodaucus leucotrichus*

L'allure des courbes met en évidence deux zones :

La première partie des courbes révèle une biosorption rapide avec des rendements d'élimination du méthyle violet à l'équilibre de 92.70 et 95.85 % au bout de 180 minutes sur l'*Ammi visnagua* et l'*Ammodaucus leucotrichus* respectivement pour une concentration égale à 10 mg/L.

Dans la deuxième partie, les rendements d'élimination évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

### **III.2.2. Effet de la concentration initiale**

Le processus de biosorption est influencé par la concentration initiale de la solution (Figure III.4).

L'examen de ces courbes montre que l'augmentation de la concentration initiale engendre une diminution du rendement d'élimination du méthyle violet par les deux biosorbants.

A titre d'exemple, au bout de 180 minutes les rendements d'élimination de méthyle violet par l'*Ammodaucus leucotrichus* et l'*Ammi visnagua* diminuent de 95.85 à 88,26 % et 92.70 à 84.06 % lorsque la concentration initiale passe de 10 à 50 mg/L respectivement.

Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface des deux biosorbants .

### **III.2.3. Modélisation de la cinétique**

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption du soluté sur un adsorbant. Dans cette étude nous avons utilisé, les modèles de Langmuir de premier ordre, de second ordre et le modèle d'Elovitch. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$ , d'où la valeur  $R^2$  la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique de biosorption.

#### **III.2.3.1. Modèle pseudo d'ordre 1 et 2**

Les figures III.5.A ; III.5.B et III.6.A ; III.6.B, présentent respectivement les courbes  $\ln(Q_e - Q_t)$  et  $t/Q_t$  en fonction du temps. Les paramètres  $k_1$ ,  $k_2$  calculés à partir des pentes et les ordonnées à l'origine ainsi que les coefficients d'ajustements sont regroupés dans le tableau III.1.

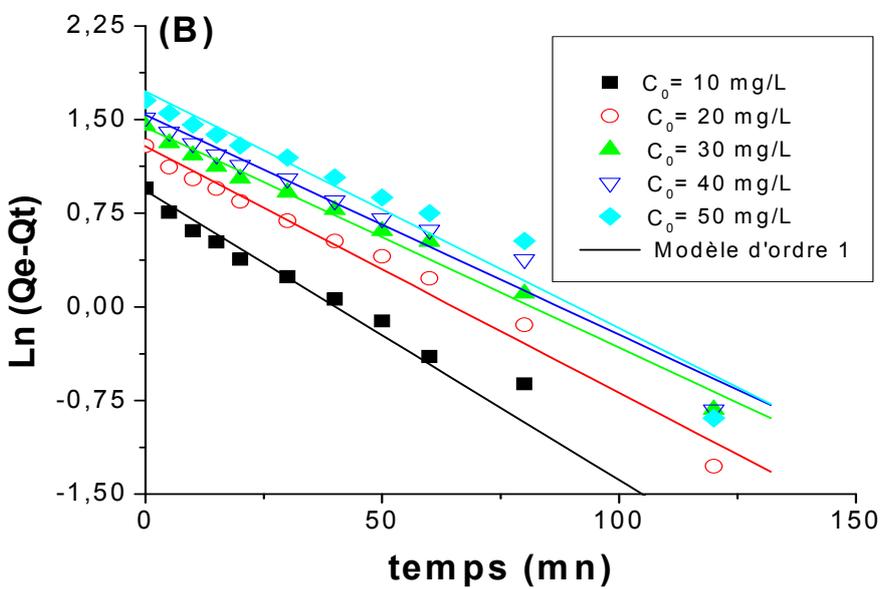
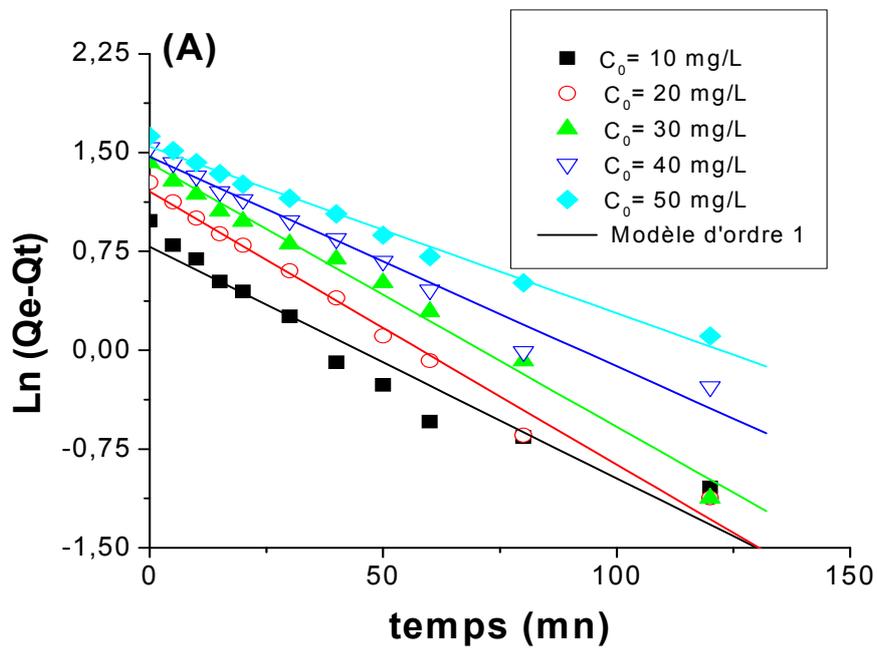


Figure III.5. Courbes illustrant le modèle cinétique de premier ordre pour les deux biosorbants  
 (A) : *Ammi visnagua* ; (B) : *Ammodaucus leucotrichus*.

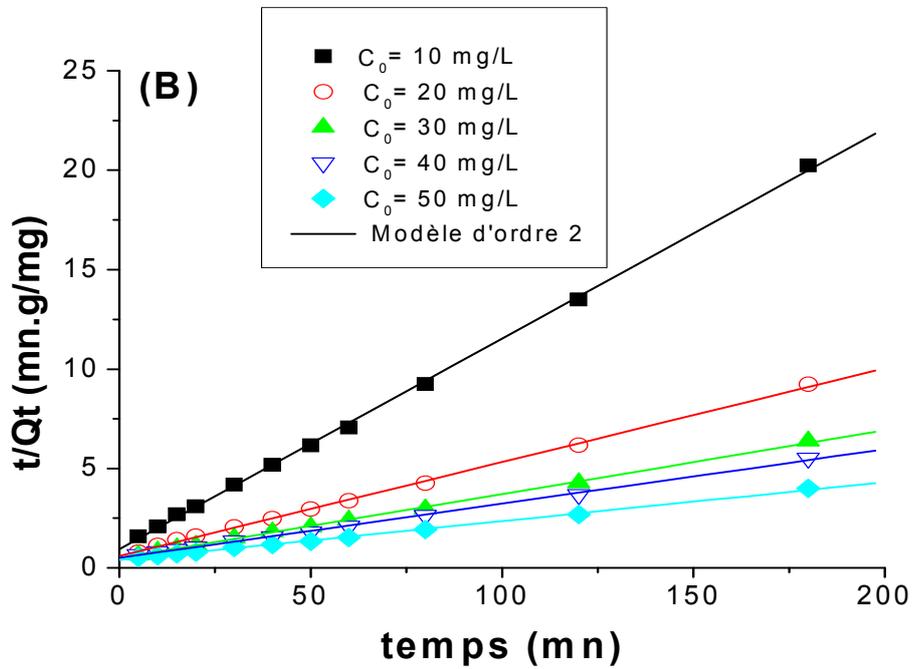
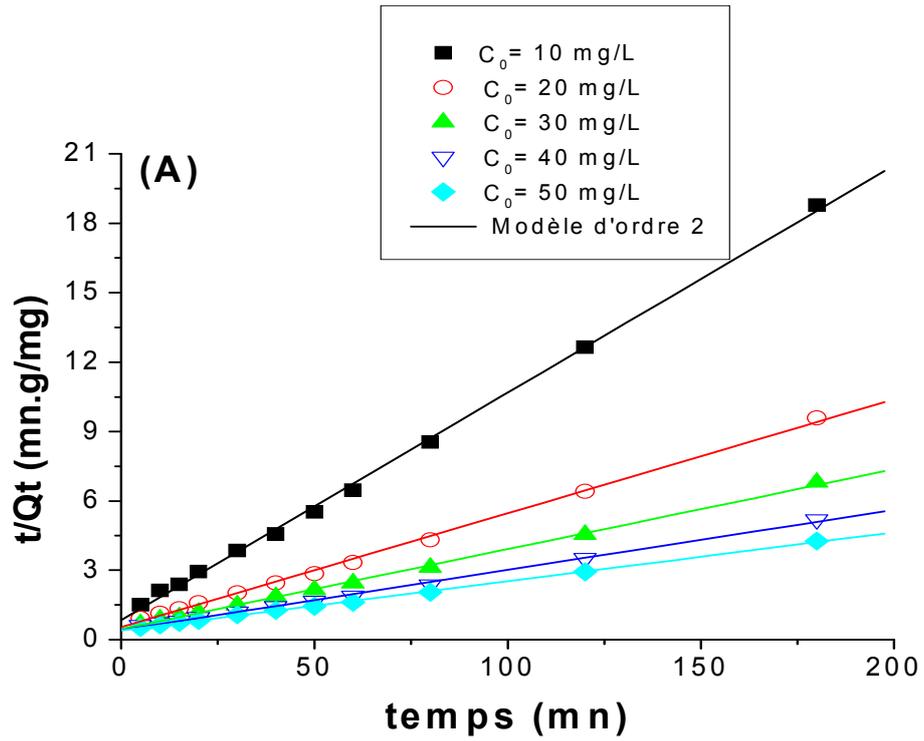


Figure III.6. Courbes illustrant le modèle cinétique de second ordre pour les deux biosorbants.  
 (A) : *Ammi visnagua* ; (B) : *Ammodaucus leucotrichus*.

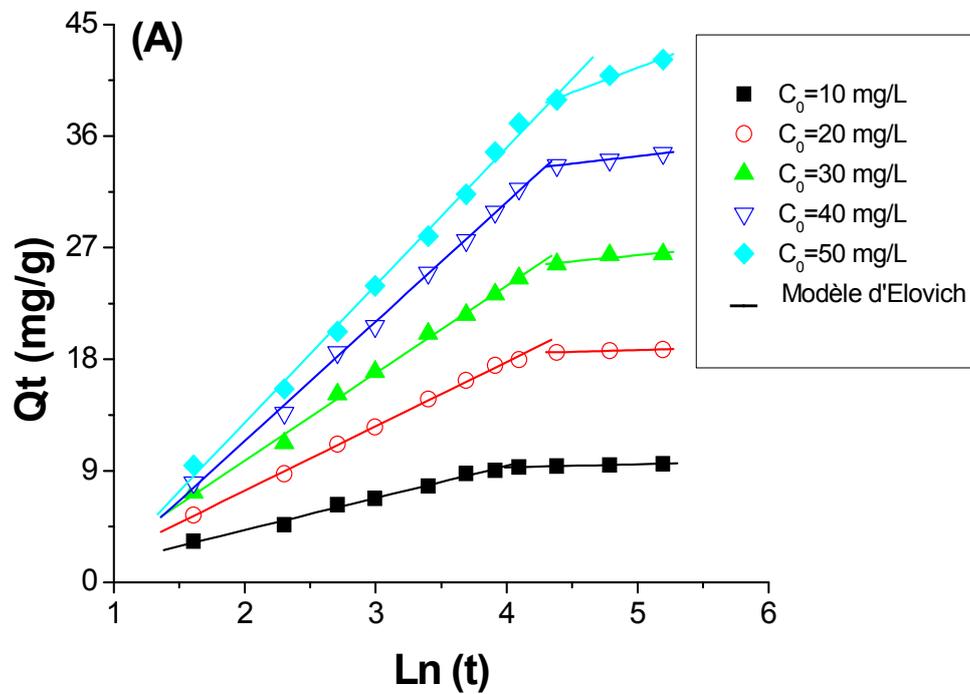
Tableau III.1. Paramètres cinétiques des modèles de Langmuir et d'Elovitch pour les deux biosorbants.

<b>Ammi visnagua</b>									
	Pseudo premier ordre			Elovitch			Pseudo deuxième ordre		
C (mg/L)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	α	β	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)
10	0.970	0.0176	2.194	0.990	1.785	0.387	0.999	0.0111	10.204
20	0.990	0.0207	3.333	0.990	2.915	0.193	0.999	0.0044	20.408
30	0.994	0.020	4.137	0.990	3.880	0.141	0.999	0.0025	29.411
40	0.988	0.0153	4.340	0.990	4.301	0.103	0.999	0.0016	38.461
50	0.994	0.0126	4.683	0.990	4.834	0.090	0.999	0.0010	47.393
<b>Ammodaucus leucotrichus</b>									
	Pseudo premier ordre			Elovitch			Pseudo deuxième ordre		
C (mg/L)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	α	β	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)
10	0.980	0.0230	2.534	0.997	2	0.469	0.999	0.0116	9.523
20	0.990	0.0190	3.614	0.990	3.333	0.214	0.999	0.0036	21.231
30	0.992	0.0176	4.216	0.990	4.040	0.140	0.999	0.0020	31.250
40	0.981	0.0176	4.650	0.990	3.891	0.115	0.999	0.1490	3.663
50	0.971	0.0189	5.618	0.990	4.865	0.082	0.999	0.0009	52.631

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau III.1, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de l'adsorbat sur l'Ammi visnagua et l'Ammodaucus leucotrichus et qui représente un bon coefficient de corrélation ( $R^2 \geq 0,99$ ). De plus la constante de vitesse de biosorption de méthyle violet sur les deux biosorbants augmente dans le sens contraire de la concentration initiale de la solution.

### III.2.3.2 Modèle cinétique d'Elovitch

Les figures III.7.A ; III.7.B, présentent les courbes  $Q_t = f(\text{Ln}(t))$ . Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  calculés à partir des pentes et les ordonnées à l'origine ainsi que les coefficients d'ajustements sont regroupés dans le tableau III.1.



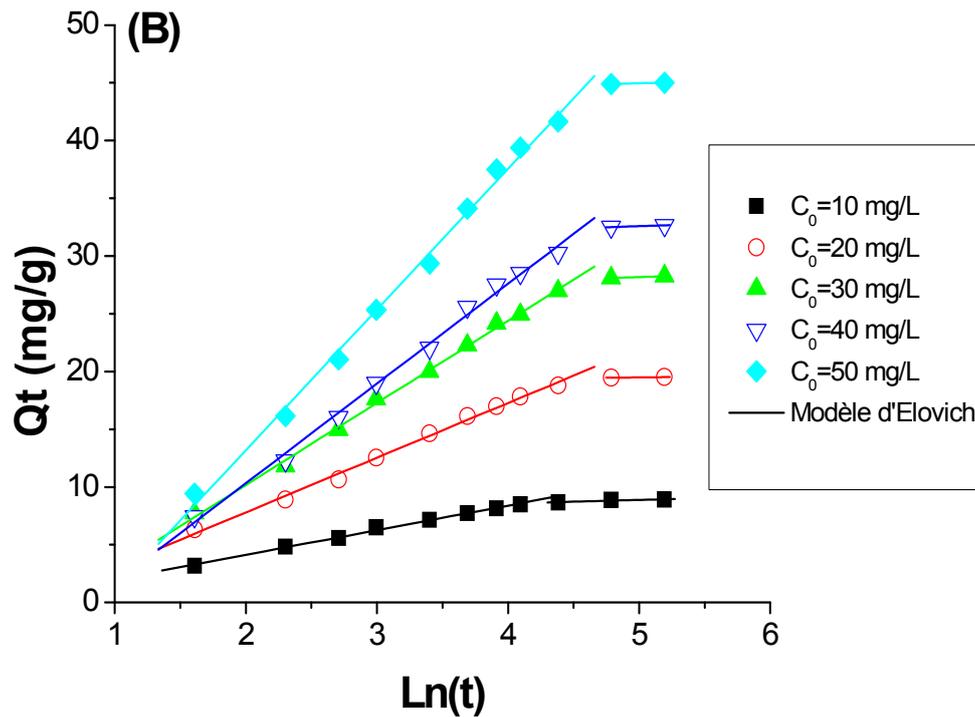


Figure III.7. Courbes illustrant le modèle d'Elovitch pour les deux biosorbants

(A) : *Ammi visnagua* ; (B) : *Ammodaucus leucotrichus*

La figure III.7 montre que le modèle d'Elovitch ne décrit pas la totalité des résultats expérimentaux. Seuls les domaines situés au début des courbes assurant la vérification du modèle donc en peut conclure que le phénomène de chimisorption ne serait impliqué que dans la première partie des courbes.

### III.3. Isotherme d'adsorption

La figure III.8, présente les quantités biosorbées de MV par *Ammi visnagua* et *Ammodaucus leucotrichus* en fonction de la concentration résiduelle. En se référant à la classification de Giles et al [31] ces isothermes correspondent à celles de type C.

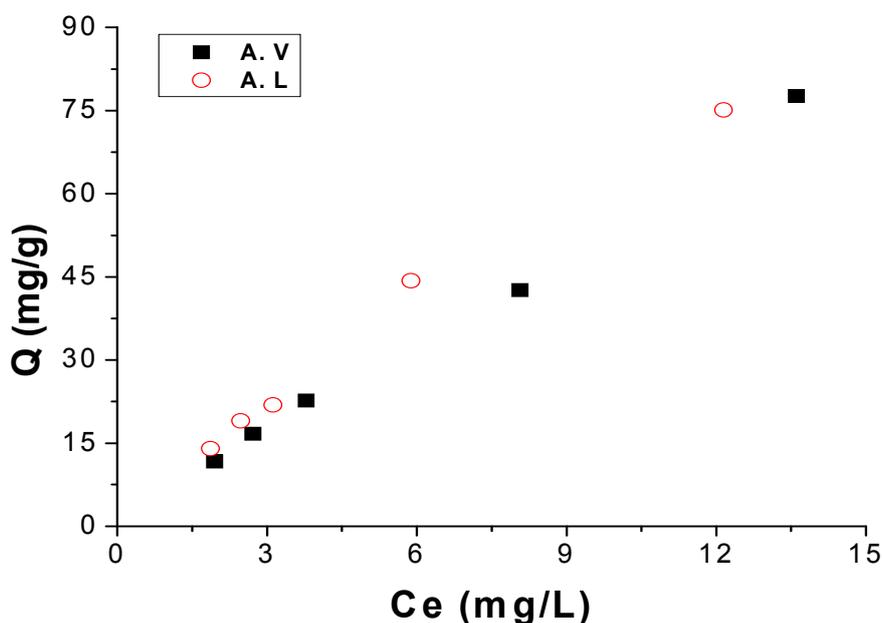
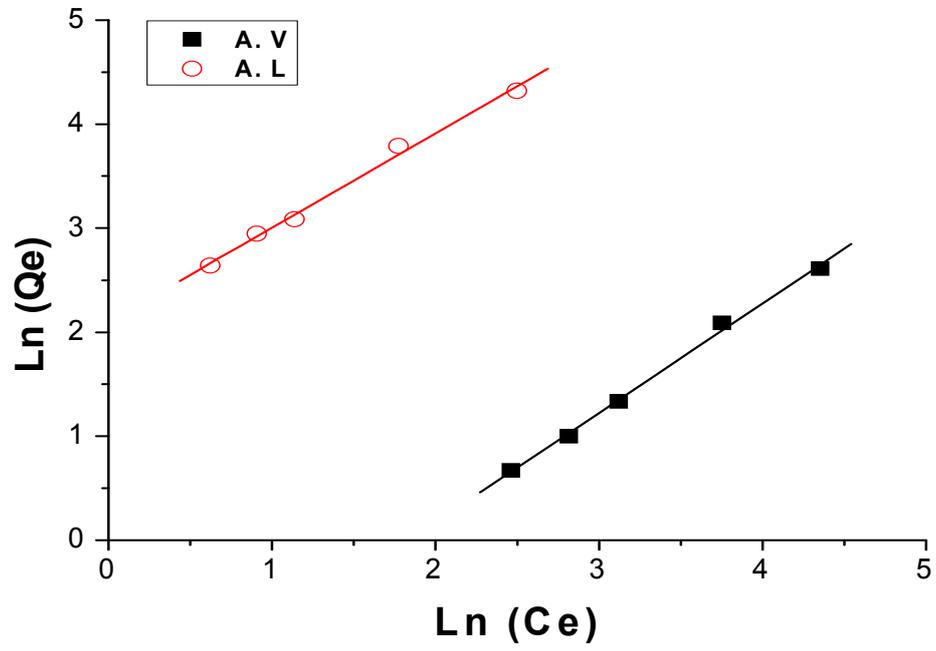


Figure III.8. Isothermes expérimentales d'adsorptions du MV par (A.V) *Ammi visnagua* ; (A.L) *Ammodaucus leucotrichus* à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 1\text{ g/L}$ ,  $\text{pH}=8.1$  et  $7.04$ .

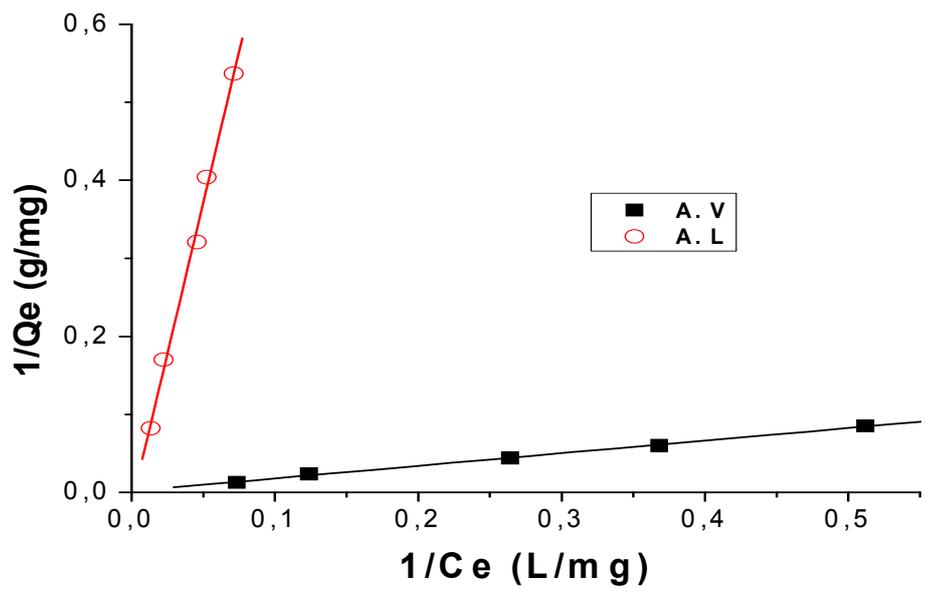
#### III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes par les linéarisations de Freundlich (figure III.9. A), Langmuir (figure III.9.B), et Temkin (figure III.9.C), Dubinin-Raduskevich (figure III.9.D), donne les coefficients de régression linéaire rassemblés dans les tableaux III.2 et III.3.

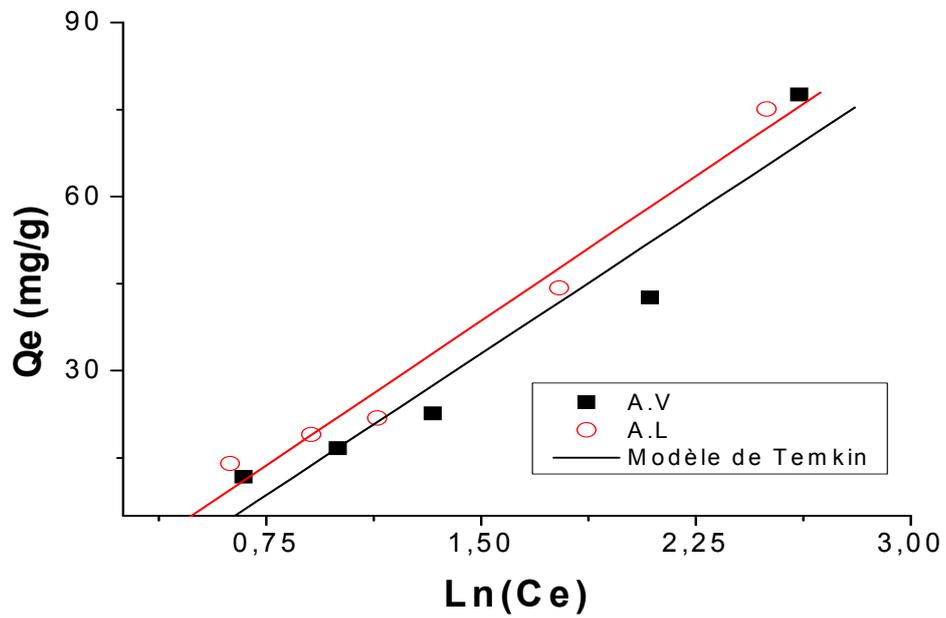
(A)



(B)



(C)



(D)

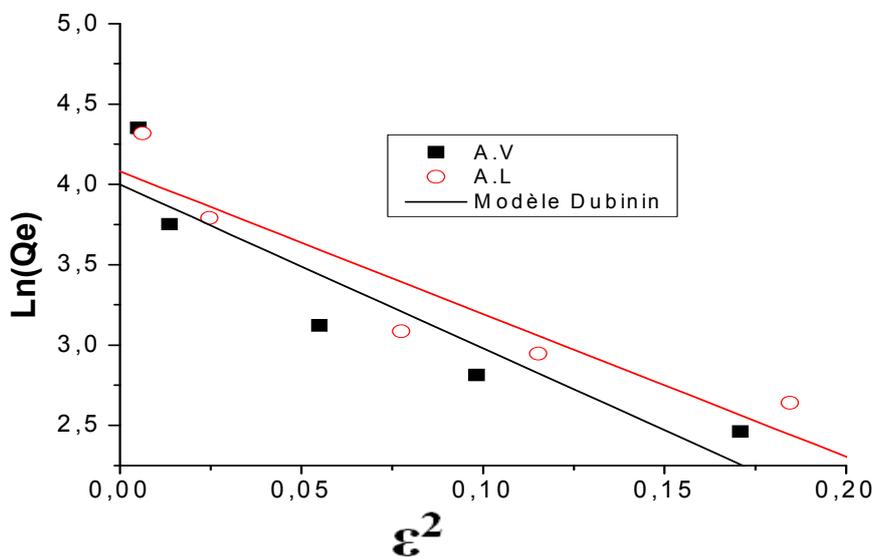


Figure III.9. Isotherme d'adsorption de MV sur *Ammi visnagua* et *Ammodaucus leucotrichus* selon les modèles de (A) : Freundlich ; (B) : Langmuir ; (C) : Temkin ; (D) : Dubinin-Raduskevich

Les constantes de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin Raduskevich sont consignées dans les tableaux (III.2 et III.3). Les valeurs élevées des coefficients de régression obtenues pour les quatre modèles signifient qu'ils décrivent adéquatement l'adsorption du méthyle violet sur *Ammi visnagua* et *Ammodaucus leucotrichus*, cependant le modèle de Freundlich est le plus représentatif.

Tableau III.2 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, et de Dubinin-Raduskevich obtenue pour *Ammi visnagua*.

<b>Ammi visnagua</b>											
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin			Modèle de Dubinin Raduskivich		
$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$1/n_F$	$R^2$	$B_T$	$K_T$	$R^2$	$B_d$	$q_m$	$R^2$
0.0142	543.47	<b>0,998</b>	0.101	1.05	<b>0,998</b>	0.615	31.498	<b>0,96</b>	10.194	54.489	<b>0,92</b>

Tableau III.3 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, et de Dubinin-Raduskevich obtenue pour *Ammodaucus leucotrichus*.

<b><i>Ammodaucus leucotrichus</i></b>											
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin			Modèle de Dubinin Raduskivich		
$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$1/n_F$	$R^2$	$B_T$	$K_T$	$R^2$	$B_d$	$q_m$	$R^2$
0.0020	64.10	<b>0.980</b>	8.149	0.906	<b>0,999</b>	0.713	33.23	<b>0,98</b>	8.80	59.204	<b>0,93</b>

Les résultats dans le tableau III.2 et III.3 montrent que, pour notre colorant, les quatre modèles sont vérifiés (coefficient de régression linéaire est proche de 1 et  $1/n_F < 1$ ).

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

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la valorisation de deux déchets végétaux (Ammi visnagua et Ammodaucus leucotrichus), largement disponible en Algérie, dans le traitement des effluents liquides colorés.

L'étude de la biosorption en système batch, nous a permis de constater que l'élimination du méthyle violet augmente dans le même sens que la concentration initiale de la solution. Le maximum d'élimination (92.7 et 95.85%) est obtenue pour les deux biosorbants Ammi visnagua et Ammodaucus leucotrichus respectivement avec  $m = 1$  g/L,  $\text{pH} = 8.1$  et  $7.04$  et une vitesse d'agitation égale à  $v = 300$ tr/mn.

Au cours de cette étude, nous avons constaté que :

- ✓ Les cinétiques expérimentales en fonction de la concentration initiale sont globalement bien décrites par le modèle de pseudo-ordre 2.
- ✓ Le modèle d'Elovitch ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe. Seuls les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent des variations linéaires avec  $\ln(t)$ .
- ✓ L'isotherme d'adsorption du méthyle violet sur l'Ammodaucus leucotrichus et l'Ammi visnagua est de type C.
- ✓ La modélisation mathématique nous a permis de conclure que le modèle de Freundlich s'applique bien aux points expérimentaux par rapport aux autres modèles.

## Liste des figures

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I-1 : molécule d'un colorant azoïque	5
Figure I-2 : molécule d'un colorant triphénylméthane	6
Figure I-3 : molécule d'un colorant xanthène	6
Figure I-4: colorant Acide red 92	7
Figure I-5: colorant C.I. Basic violet	8
Figure I.6. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux	14
Figure I.7. classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	15

### Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1. Plante d'Ammi visnagua	22
Figure II.2. Fruit d'Ammi visnagua	22
Figure II.3. Plante d'Ammodaucus Leucotrichus	23
Figure II.4. Fruit d'Ammodaucus Leucotrichus	23
Figure II.5 : Formule développée du méthyle violet 2B	24
Figure II. 6 : Courbe d'étalonnage du méthyle violet	26

### Chapitre III : Biosorption du méthyle violet sur Ammi visnagua et Ammodaucus leucotrichus

Figure III.1. variation de la vitesse d'agitation pour A.V- Ammi visnagua ; A.L- Ammodaucus leucotrichus à $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$ , $m = 1\text{ g/L}$ , $\text{pH} = 8.1$ et $7.04$ .	27
Figure III.2. variation du rendement d'élimination du MV sur A.V- Ammi visnagua ; A.L- Ammodaucus leucotrichus en fonction du pH à $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $C_0 = 50\text{ mg.L}^{-1}$ , $m = 1\text{ g/L}$ , $\text{pH} = 8.1$ et $7.04$ .	28
Figure III.3. Variations du rendement d'élimination du MV en fonction de la masse des A.V- Ammi visnagua ; A.L- Ammodaucus leucotrichus à $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,	

Figure III.4. Variations de pourcentage d'élimination de MV en fonction du temps pour différentes concentrations initiales à  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m = 1 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 8.1$  et  $7.04$ .

(A) : Ammi visnagua ; (B) : Ammodaucus leucotrichus 31

Figure III.5. Courbes illustrant le modèle cinétique de premier ordre pour les deux biosorbants (A) : Ammi visnagua ; (B) : Ammodaucus leucotrichus. 33

Figure III.6. Courbes illustrant le modèle cinétique de second ordre pour les deux biosorbants (A) : Ammi visnagua ; (B) : Ammodaucus leucotrichus. 34

Figure III.7. Courbes illustrant le modèle d'Elovith pour les deux biosorbants (A) : Ammi visnagua ; (B) : Ammodaucus leucotrichus 37

Figure III.8. Isothermes expérimentales d'adsorptions du MV par (A.V) Ammi visnagua ; (A.L) Ammodaucus leucotrichus à  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 8.1$  et  $7.04$ . 38

Figure III.9. Isotherme d'adsorption de MV sur Ammi visnagua et Ammodaucus leucotrichus selon les modèles de (A) : Freundlich ; (B) : Langmuir ; (C) : Temkin ; (D) : Dubinin- Raduskevich 40



## Références bibliographiques

- [1] Encyclopédie universalis , (2003), Les colorants.
- [2] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs , Nantes, Culture et technique. , (1999) .
- [3] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere ,(1986).
- [4] Recueil des normes françaises de textiles.code de solidité de teinture et impression .Tome 4 ème édition AFNOR (1985).
- [5] Jean lederer , Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwlearts, Malone S.A Edition (1986).
- [6] DEPA ( Danish Environmental Protection Agency ), Survey of azo-colorants in Denmark , Toxicity and fate of azo dyes , (2000).
- [7] C.Bauer,P.Jacques , A.Kalt , J.Photochem. Photobiol. A : chem. 140 ,(2001) ,87-92.
- [8] S.Moncada , R.M.Palmer , E.A.Higgs, Pharmacol.Rev.43 (1991) 109-142.
- [9] J. Belegald, "Les colorants industriels", Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques à paris. Editions techniques.
- [10] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1,(2000).
- [11] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, The study of the effect of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, Dyes Pigments., 54, (2002), 67-78.
- [12] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile dye-stuff effluent by kurthia, Enzyme and microbial Tech., 24, (1999), 433-437.
- [13] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. Water Res. 28, (1994), 1051–1057.
- [14] H.R. Hitz, W. Huber, Reed, R.H.,The absorption of dyes on activated sludge. J.Soc. Dyers Colorists 94, 2, (1978), 71-76.
- [15] E. Weber, N.L. Wolfe , Kinetics studies of reduction of aromatique azo compounds in anerobic sediment/water systems, Environ. Toxicol. Techn., 6, (1987), 911-920.
- [16] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, E. Senior, Microbial decolourization of a reactive azo dye under anaerobic conditions. Water SA. 21, (1995), 61–69.
- [17] M.C. Venceslau, S. Tom, and J.J. Simon, (1994), "Characterization of textile wastewaters- a review", Environmental technology. 15, 917-929.

- [18] C. Raghavacharya, "Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologic". Chem. Eng. World, 32, (1997), 53-54.
- [19] JS. Taylor, E.P. Jacobs, ( 1996) "Nanofiltration and reverse osmosis. In: Water Treatment Membrane Processes". New York, NY: McGraw-Hill, 1 - 70.
- [20] 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.
- [21] C. Anselme, E.P. Jacobs, (1996), "Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, 401-1087.
- [22] 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.
- [23] W.W. Eckenfelder, (1992), "Manque le titre", Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publish inf Company Inc., 1-10.
- [24] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, (2003), "Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge", J. Hazard. Mat., 98, 91-106.
- [25] 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.
- [26] Y.J.M. Montgomery, (1985), "Consulting engineers, ins: Water traitement principales and designs",Ed. J. Wiley & Sons, New York..
- [27] 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.
- [28] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, (1980), " Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants", Ann. Agron, 31, 385-427.
- [29] 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
- [30] 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.

[31] 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

[32] T. Suziki, K. Ishigaki, (1985), *Chem. Eng. Commun.* 34, 143-149.

[33] P.C. Hiemenz, (1986), "principals of colloid and surface chemistry", Ed, Marcel Dekker, New York, 353-419.

[34] 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.

[35] Nadjat HADJ SALAH , Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, 2012,39-40.

[36] R. CALVET, (2003), "Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces", Edition France Agricole.

[37] 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.

[38] BARKA N. 'L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté', 2008, pp84.

[39] Nadjat HADJ SALAH , Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, 2012,75.

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

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

### Chapitre III : Biosorption du méthyle violet sur *Ammi visnagua* et *Ammodaucus leucotrichus*

Tableau III.1. Paramètres cinétiques des modèles de Langmuir et d'Elovitch pour les deux biosorbants. 35

Tableau III.2 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, et de Dubinin-Raduskevich obtenue pour *Ammi visnagua*. 41

Tableau III.3 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, et de Dubinin-Raduskevich obtenue pour *Ammodaucus leucotrichus*. 42