

## ملخص:

الهدف من عملنا هو وضع النفايات النباتية المنشأ "الخلة الشيطانية" لعلاج المياه الملوثة بأزرق الميثيلين واخضر المرمر. وأجريت التجارب في نظام الباتش وقد كذلك منحى الامتزاز بدلالة عدة معاملات: تركيز المادة, تركيز الصبغ, درجة الحموضة, سرعة الخلط.

رد فعل امتصاص الصبغين يتبع القانون الحركية بوضوح من النظام 2.

نموذج لانغمير هو افضل الايزوترم لامتصاص الصبغين من النماذج الاخرى التي شملتها الدراسة.

في هذه الدراسة، وجدنا أيضا أن خليط من اثنين من الأصباغ أيضا يتبع القانون الحركية من النظام 2.

الكلمات المفتاحية: الصبغ, الامتزاز, الخلة.

## Résumé :

L'objectif de notre travail est de valoriser un déchet d'origine végétale « ammi visnaga » pour le traitement des eaux contaminées par des colorants « bleu de méthylène et vert malachite ». Les expériences ont été effectuées en mode batch.

Dans cette étude quelques paramètres ont été étudiés tels que : la concentration d'adsorbant, la concentration initiale en colorant, la vitesse d'agitation, le pH. La cinétique de fixation du deux colorants sur l'ammivisnaga suit une cinétique de pseudo second ordre. Le modèle de Langmuir simule mieux l'isotherme d'adsorption de deux colorants que d'autre modèle étudié.

Au cours de cette étude, nous avons montré également qu'un mélange de deux colorants subit aussi une cinétique de pseudo second ordre.

**Mots Clés:** colorants, adsorption, ammi visnag.

## Abstract:

The objective of our work is to develop a waste of vegetable origin " ammiVisnaga " for the treatment of water contaminated with " methylene blue and green malachite " dyes. The experiments were performed in batch mode.

Some parameters in this study were designed such that: the concentration of adsorbent, the initial dye concentration, the stirring speed, and pH. The kinetics of fixing two dyes on ammivisnaga follows a pseudo- second-order kinetics. Adsorption of this compound is well described by kinetic models of Langmuir.

In this study, we also found that a mixture of two dyes follows a pseudo- second-order kinetics.

**Keywords:** dyes,adsorption,ammivisnaga.

## SOMMAIRE

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

### CHAPITRE I: LES COLORANTS

I.1. GENERALITES .....	2
I.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS .....	3
I.2.1. Classification chimique.....	4
I.2.2. Classification tinctoriale.....	7
I.3. LES COLORANTS ET L'ENVIRONNEMENT.....	10
I.4. ASPECT TOXICOLOGIQUE.....	11
I.4.1. Toxicité sur la santé humaine .....	11
I.4.2. Toxicité sur les milieux aquatiques.....	12
I.4.3. Toxicité sur les poissons.....	12

### CHAPITRE II : GENERALITE SUR L'ADSORPTION

II.1. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION .....	14
II.2. Les différents types d'adsorption .....	14
II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	14
II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	14
II.3. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION.....	15
II.4. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION .....	16
II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	17
II.5.1. Classifications des isothermes d'adsorption.....	17
II.5.2. Modèles d'isothermes.....	18
II.6. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION.....	20

II.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre .....	20
II.6.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	21

### CHAPITRE III: MATRIEL ET METHODE

III.1. INTRODUCTION.....	23
III.2. MATERIEL.....	23
III.2.1. Origine et description de l'ammi visnaga.....	23
III.2.2. Préparation de la biomasse .....	23
III.2.3. Choix des polluants organiques.....	24
III.2.4. Préparation et étalonnage des solutions.....	24
III.2.5. Méthodologie d'analyse des colorants.....	24
III.3. METHODES.....	27
III.3.1. Etude en système Batch.....	27
III.3.2. Influence de la vitesse d'agitation.....	27
III.3.3. Influence du pH.....	28
III.3.4. Influence de la concentration initiale de colorant .....	28
III.3.5. Influence de la quantité initiale de biomasse.....	28
III.4. Isothermes d'adsorption.....	28

### CHAPITRE IV: RESULTAT ET DISCUSSION

IV.1. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE BIOSORPTION DES COLORANTS PAR L'AMMI VISNAGA.....	30
IV.1.1. Influence de la vitesse d'agitation et le temps d'agitation .....	30
IV.1.2. Influence du pH sur l'adsorption des colorants.....	31
IV.1.3. Influence de la concentration initiale des colorants.....	32
IV.1.4. Influence de la masse initiale du biosorbant.....	33
IV.1.5. Détermination de l'ordre de la réaction.....	34

IV.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	36
IV.1.6.1. Isotherme de Langmuir .....	36
IV.1.6.2. Isotherme de Freundlich.....	37
IV.2. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU MELANGE BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE (EFFET COMPETITIF).....	39
IV.2.1. Détermination de l'ordre de la réaction .....	41
CONCLUSION.....	44
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

# Liste des Figures

## Chapitre I : les colorants

<b>Figure.I.1</b> Colorant azoïque.....	5
<b>Figure.I.2</b> Colorant triphénylméthane.....	5
<b>Figure.I.3</b> Colorant indigoïde.....	6
<b>Figure.I.4</b> Colorant canthène .....	6
<b>Figure.I.5</b> Colorant anthraquinonique.....	6
<b>Figure.I.6</b> Colorant phtalocynines.....	7
<b>Figure.I.7</b> Colorant nitré et nitrosé.....	7
<b>Figure.I.8</b> Rouge Acide.....	8
<b>Figure.I.9</b> Azoïques insolubles .....	8
<b>Figure.I.10</b> Colorants de cuve.....	9
<b>Figure.I.11</b> Colorants directs.....	9
<b>Figure.I.12</b> Colorants à mordants.....	10

## Chapitre II : Adsorption

<b>Figure.II.1</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	15
<b>Figure.II.2</b> Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.....	18

## Chapitre III : Matériel et Méthode

<b>Figure.III.1</b> Plante Ammi visnaga.....	23
<b>Figure.III.2</b> Courbe d'étalonnage pour les deux colorants pour différentes longueurs d'ondes.....	26

## Chapitre IV: Résultats et Discussions

<b>Figure.IV.1</b> Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption.....	30
<b>Figure.IV.2</b> Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption.....	30
<b>Figure.IV.3</b> Influence du pH sur la capacité de biosorption du BM.....	31
<b>Figure.IV.4</b> Influence du pH sur la capacité de biosorption du VM.....	31
<b>Figure.IV.5</b> Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du BM.....	32
<b>Figure.IV.6</b> Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du VM.....	32
<b>Figure.IV.7</b> Influence de la masse de l'adsorbant sur la capacité de biosorption du BM.....	33
<b>Figure.IV.8</b> Influence de la masse d'adsorbant sur la capacité de biosorption du VM.....	33
<b>Figure.IV.9</b> Application du modèle de Langmuir pour la biosorption du VM.....	36
<b>Figure.IV.10</b> Application du modèle de Langmuir pour la biosorption du BM.....	37
<b>Figure.IV.11</b> Application du modèle de Freundlich pour la biosorption du VM.....	38
<b>Figure.IV.12</b> Application du modèle de Freundlich pour la biosorption du BM.....	38
<b>Figure.IV.13</b> Effet de la concentration en VM sur la cinétique de biosorption du BM à pH=8.....	41
<b>Figure.IV.14</b> Effet de la concentration en BM sur la cinétique de biosorption du VM à pH=8.....	42

# Liste des Tableaux

## Chapitre I : les colorants

<b>Tableau.I.1</b> Les principaux groupes chromophores et auxochromes.....	4
--	---

## Chapitre II : Matériel et Méthode

<b>Tableau.III.1</b> Propriétés des colorants utilisés.....	24
---	----

## Chapitre IV: Résultats et Discussions

<b>Tableau.IV.1</b> les paramètres de réaction pseudo premier et second ordres pour l'effet de la vitesse d'agitation.....	34
--	----

<b>Tableau.IV.2</b> paramètres de réaction pseudo premier et second ordres pour l'effet du Ph...34	
--	--

<b>Tableau.IV.3</b> paramètres de réaction pseudo premier et second ordres pour l'effet de masse du matériau.....	35
---	----

<b>Tableau.IV.4</b> paramètres de réaction pseudo premier et second ordres l'effet de la concentration.....	35
---	----

<b>Tableau.IV.5</b> Les paramètres du modèle de Langmuir.....	37
---	----

<b>Tableau.IV.6</b> Les paramètres du modèle de Freundlich.....	38
---	----

<b>Tableau.IV.7</b> Constantes cinétiques d'adsorption du mélange du bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-premier et deuxième ordre.....	43
--	----

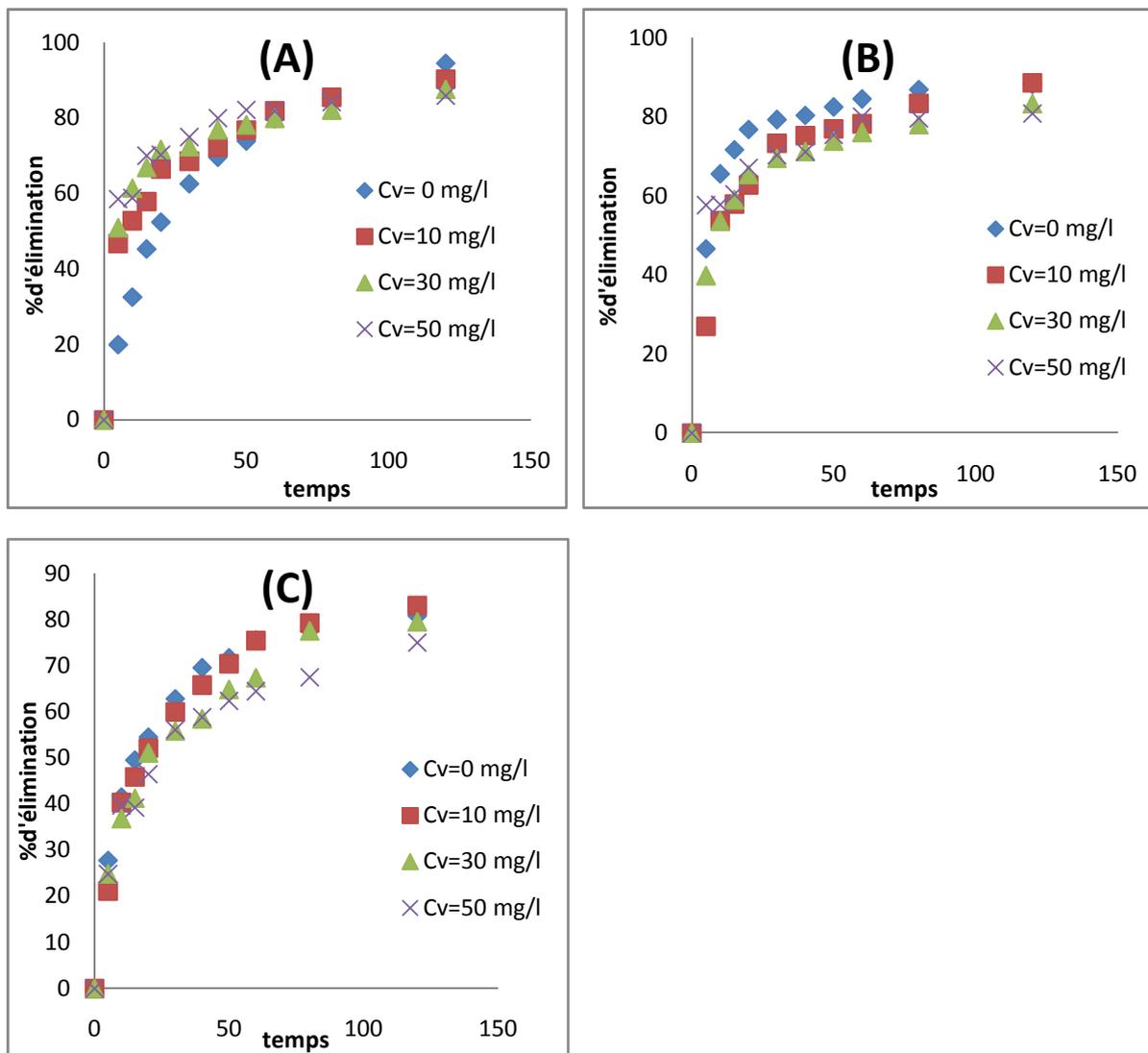
## Liste des Abréviations

- a** : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (l/mg).
- A** : Absorbance.
- C** : La concentration du soluté.
- C<sub>0</sub>** : concentration initiale du colorant (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** : Constante de Freundlich.
- 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 ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).
- L** : Epaisseur de la cellule optique.
- m** : masse de l'adsorbant (g).
- 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).
- ε** : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

## IV.2. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU MELANGE BLEU DE METHYLENE ET DU VERT DU MALACHITE (EFFET COMPETITIF)

Nous avons étudié précédemment, l'adsorption d'un colorant dans un système monocomposé simple est fonction uniquement des interactions entre les molécules de l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Dans cette partie, nous allons étudier la présence de deuxième colorant en système binaire, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption.

Dans les conditions optimaux de la vitesse d'agitation et du pH et à 1 g/L de biomasse, des essais ont été effectués afin de voir l'effet de la compétition entre les deux polluants à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures IV. 13 - 14.

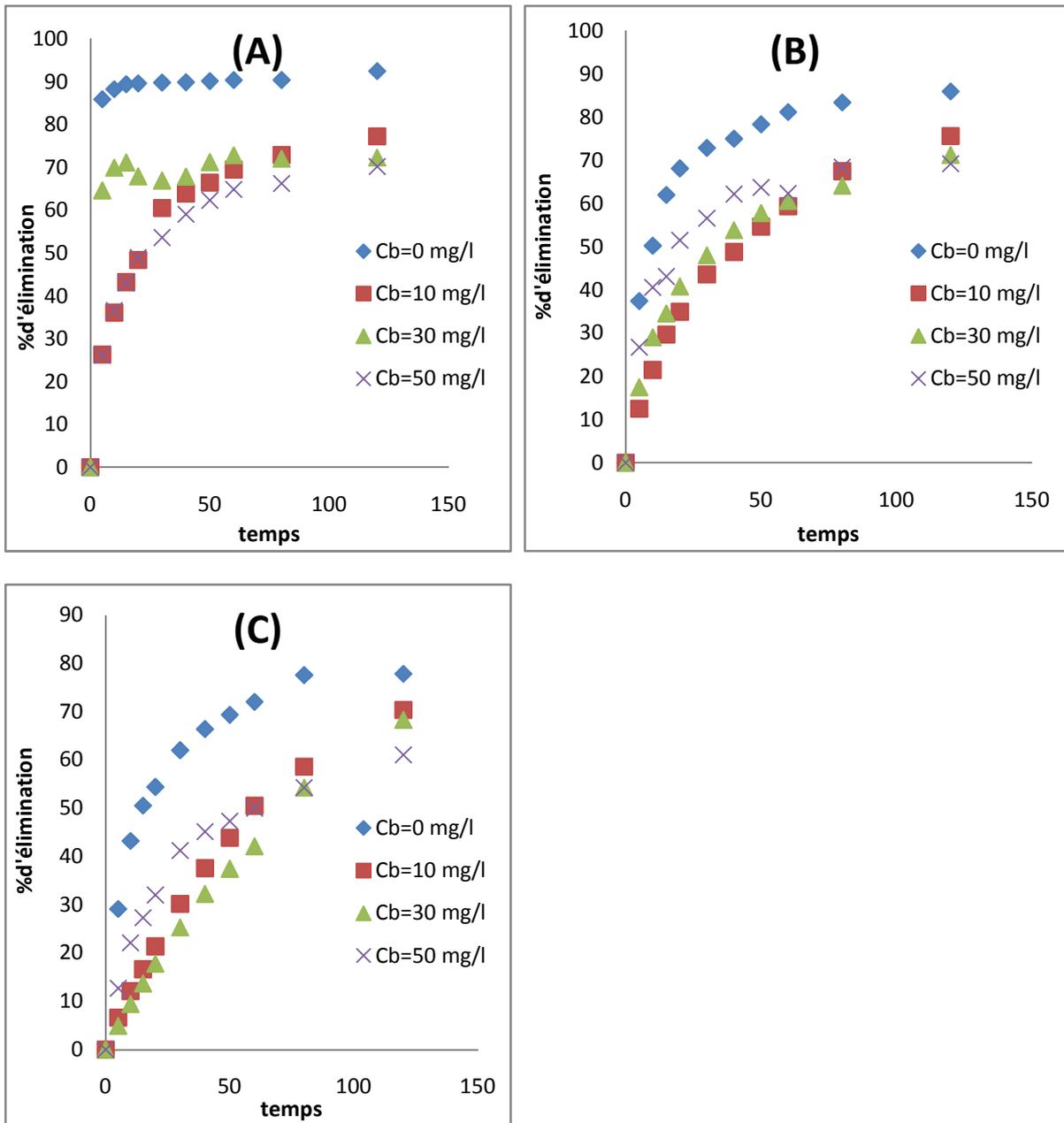


**Figure IV.13 :** Effet de la concentration en VM sur la cinétique de biosorption du BM à pH=8.

**(A):** BM=10 mg/L, VM=10,30 et 50 mg/L

**(B):** BM=30 mg/L, VM=10,30 et 50 mg/L

**(C):** BM=50 mg/L, VM=10,30 et 50 mg/L



**Figure IV.14 :** Effet de la concentration en BM sur la cinétique de biosorption du VM à pH=8.

(A) : VM=10 mg/l, BM= 10,30 et 50 mg/l

(B) : VM=30 mg/l, BM= 10,30 et 50 mg/l

(C) : VM=50 mg/l, BM= 10,30 et 50 mg/l.

D'après les courbes des figures IV.13 - IV.14, nous remarquons que la concentration en vert de malachite augmente la quantité adsorbée en bleu de méthylène diminue. La même chose est observée dans le cas inverse.

D'une manière générale et pour tous les rapports massique utilisés ( $r=BM/VM$ ), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues en système mono-composé simple. Le même phénomène est observé pour le Vert Malachite (Figure IV.14).

#### IV.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des deux colorants, deux modèles ont été choisis pour notre étude, c'est le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre (voir l'annexe).

Le tableau IV.6 présente les Constantes cinétiques d'adsorption du mélange du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-premier et deuxième ordre.

		Modèle du pseudo-premier ordre							
		Bleu de méthylène				Vert de malachite			
paramètres	Valeurs BM/VM	$q_{e(exp)}$	$K_1 \times 10^{-2}$	$q_{e(théo)}$	$R^2$	$q_{e(exp)}$	$K_1 \times 10^{-2}$	$q_{e(théo)}$	$R^2$
		(mg/g)	( $\text{min}^{-1}$ )	(mg/g)		(mg/g)	( $\text{min}^{-1}$ )	(mg/g)	
Concentration du colorant (mg/l)	10/10	10,647	1,3	6,823	0,948	9,228	1,4	7,095	0,978
	10/30	11,108	1,2	5,176	0,842	23,748	1,1	22,594	0,992
	10/50	10,174	1,8	4,920	0,924	35,755	0,9	37,583	0,992
	30/10	27,033	1,3	17,458	0,919	9,110	1,5	1,333	0,369
	30/30	22,182	1,3	12,050	0,891	21,061	1,2	17,258	0,981
	30/50	24,738	2,1	13,867	0,875	33,851	0,8	35,727	0,977
	50/10	43,523	1,5	36,812	0,99	8,362	1,5	5,984	0,967
	50/30	35,091	1,6	32,284	0,916	21,590	2	17,139	0,935
	50/50	38,770	1,1	27,605	0,994	31,899	1,1	27,039	0,98
		Modèle du pseudo-deuxième ordre							
		Bleu de méthylène				Vert de malachite			
paramètres	Valeurs BM/VM	$q_{e(exp)}$	$K_2 \times 10^{-3}$	$q_{e(théo)}$	$R^2$	$q_{e(exp)}$	$K_2 \times 10^{-3}$	$q_{e(théo)}$	$R^2$
		(mg/g)	(g/mg.min)	(mg/g)		(mg/g)	(g/mg.min)	(mg/g)	
Concentration du colorant (mg/l)	10/10	10,647	9,208	11,363	0,998	9,228	7,074	10,309	0,995
	10/30	11,108	15,077	11,494	0,997	23,748	0,866	31,25	0,996
	10/50	10,174	21,386	10,526	0,999	35,755	0,422	40	0,993
	30/10	27,033	3,229	29,411	0,997	9,110	90,418	9,259	0,999
	30/30	22,182	5,926	23,255	0,998	21,061	2,032	24,390	0,998
	30/50	24,738	7,680	26,315	0,998	33,851	0,233	45,454	0,992
	50/10	43,523	1,230	50	0,998	8,362	9,845	9,090	0,999
	50/30	35,091	1,491	40	0,993	21,590	4,432	23,809	0,998
	50/50	38,770	1,588	43,478	0,995	31,899	1,051	38,461	0,997

**Tableau IV.7 :** Constantes cinétiques d'adsorption du mélange du Bleu de méthylène et du vert de malachite pour le modèle du pseudo-premier et deuxième ordre.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le modèle de la Cinétique du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat, car les valeurs du coefficient de régression  $R^2$  obtenus varie de ( $0,993 \leq r^2 \leq 0,999$ ) et ( $0,992 \leq r^2 \leq 0,999$ ) pour le bleu de méthylène et le vert de malachite respectivement.

La constante de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration du vert de malachite.

## **Bibliographie :**

- [1] W. Chu, C.W. Ma, *Quantative Water Res.* 34 (2000) 3153–3160.
- [2] O. Tunay, I. Kabdasli, G. Eremektar, D. Orhon, *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 916.
- [3] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Healy, *Water Res.* 10 (1976) 1067–1070.
- [4] H.M. Asfour, O.A. Fadali, M.M. Nassar, M.S. El-Geundi, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 35A (1985) 21–27.
- [5] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli, *Water Res.* 21 (1987) 375–377.
- [6] M. El-Geundi, M.M. Nassar, *Water Res.* 25 (1987) 271–273.
- [7] C. Namasivayan, N. Kanchana, R.T. Yamuna, *Waste Manage.* 13 (1993) 89–95.
- [8] Perrin R., Scharff J.P. *Chimie Industrielle. Tome 2.* Edition Masson, Paris, 1995.
- [9] Crepy M.N. *Dermatoses professionnelles aux colorants.* DMT, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004.
- [10] Nozet H. *Textiles chimiques - Fibres modernes.* Edition Eyrollès , Paris, 1976.
- [11] Flandrin-Bletty M. *Technologie et Chimie des Textiles.* Edition Cépaduès, 1976.
- [12] Capon M., Courilleu V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs,* Nantes, Culture et technique, 1999.
- [13] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes,* 2000.
- [14] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 (2001) 87-92.
- [15] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479-491.
- [16] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125–130.
- [17] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [18] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412-4417.
- [19] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101-120.
- [20] M. MAES. *Les résidus industriels.* Edition EMETED, Paris. (1999).
- [21] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [22] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, « Précis de médecine du travail ». 5<sup>ème</sup> Edition Masson, 1987, 838-845.
- [23] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [24] L. Hansser, « Tartrazine on trial ». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1984, 1019-1026.
- [25] T. Norseth, « The carcinogenicity of chromium ». *Environ. Health prespect,* 15, 1981, 255- 270.

- [26] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [27] G. Bringmann, R. Kuhn., *Ges. Ing.*, 80, 1959, 115-120.
- [28] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research.*10, 1978, 926-935
- [29] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, *Chem. Ind*, 12, 1957, 523.
- [30] H.J. Bandt, *Dische. Fisch. Ztg.* 4, 1957, 170-171.
- [31] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed.J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [32] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [33] El Azzouzi M., «Persistence, mobilité et photo-dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse de magister, université Mentouri Constantine, (1999).
- [34] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [35] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [36] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [37] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 (1980), Elsevier, New York.
- [38] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), pp. 37-90.
- [39] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [40] C. E. CHITTOUR ; « Physico-chimique des surfaces : les interactions gaz-solide et liquide-solide »; Edition OPU ; (1992).
- [41] Leclourec. P ; *Polycope adsorption ; Ecole des mines de Nantes ;* (1996)
- [42] C. E. CHITTOUR ; « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse » ; 2<sup>ème</sup> Edition ; (1981) ; P : 97.
- [43]- Otabbong E. (1990)- Chemistry of Cr in some swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 21(9,10), 687- 703.
- [44] Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Kate L. E., «Vapour investigation of the impact of soil organic matter on the sorption and phase distribution of 20% Ethanol-blended gasoline in the vadose zone» *J. Water Research.*, 25, 499-528, (1991).
- [45] P. Quezel, S. Santa (1963). *Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales.* CNRS, Paris.
- [46]. Hamdaoui O., Naffrechoux E., "Modiling of adsorption isotherms of phenol and

chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parametre models and equations allowing determination of thermodynamic parameters” J. Hazard. Mater., 147, (2007a), 381-394.

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

# *CONCLUSION*

L'objectif principal de ce travail est la valorisation d'un déchet végétale (ammi visnaga), 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 des deux colorants basique est meilleure aux pH basique (pH = 8), la vitesse d'agitation optimale égale à 300 tr/min. l'équilibre est atteint au bout de 80 minutes.

Au cours de cette étude, nous avons constaté que :

- ❖ La capacité de biosorption sur l'ammi visnaga est plus de 80% et 77% pour le bleu de méthylène et le vert de malachite, respectivement.
- ❖ Plus la masse de biosorbant croît, plus la capacité d'adsorption augmente.
- ❖ La hausse de la concentration en colorant fait diminuer la capacité de biosorption.
- ❖ La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo-second ordre que se soit en système séparé ou bien en système binaire pour les deux colorants.
- ❖ L'isotherme de Langmuir et Freundlich sont favorable pour les deux colorants.
- ❖ L'effet de la compétition des polluants confirme que le biosorbant a plus d'affinité avec le bleu de méthylène.

Il est important de signaler que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressent du point de vue économique dans la dépollution des rejets industrielle.

En perspectives ; il serait intéressant de compléter cette étude par :

- L'étude de l'effet de la masse du biosorbant en système binaire.
- L'étude de la biosorption avec d'autres polluants (phénols, métaux lourds...).
- Il serait intéressant d'étudier d'autres modèles de la cinétique de biosorption pour les deux cas (simple et mélange).

# *CHAPITRE II*

## *Adsorption*

# *CHAPITRE I*

## *Les colorants*

# *CHAPITRE III*

*Matériel*

*et*

*Méthode*

# *CHAPITRE IV*

*Résultats*

*et*

*Discussion*

# *Introduction*

# *Conclusion*

*Références  
bibliographique*

# *ANNEXE*

## I.1. GENERALITES

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [8].

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

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- dans l'imprimerie (encres, papier);
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [9].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [10]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci [11].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 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 qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [11]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons 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 [12].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans tableau I. 1.

Groupes chromophores			
-N=N-	azo	> C=O	carbonyle
-CH=	méthine	> C=S	thiocarbonyle
-CR=			
-CH=N-	azométhine N substitué	-NO <sub>2</sub>	nitro
-CH=NH-	azométhine	-N=O	nitroso
Groupes auxochromes			
-NR <sub>2</sub>	amine tertiaire	-OCH <sub>3</sub>	méthoxy
-NHR	amine secondaire	-I	iodo
-NH <sub>2</sub>	amine primaire	-Br	bromo
-OH	hydroxyle	-Cl	chloro

**Tableau I.1:** Les principaux groupes chromophores et auxochromes [8].

## I.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

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

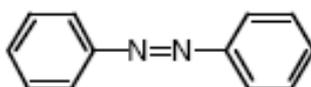
### I.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose 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'ils

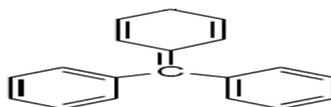
représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13, 14]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 - 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [14]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [15].



**Figure I.1 :** 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.

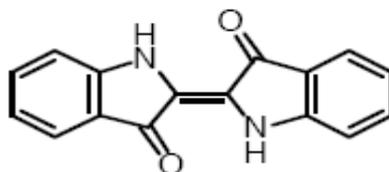


**Figure I.2 :** Colorant triphénylméthane

#### ➤ **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent

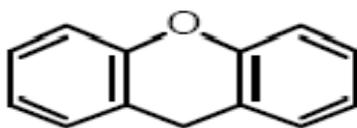
d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [16-17].



**Figure I.3 :** Colorant indigoïde

➤ **Les colorants xanthènes**

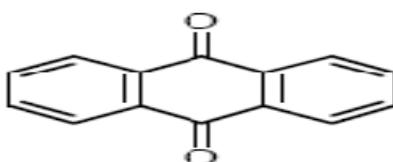
Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [18,19].



**Figure I.4 :** Colorant canthène

➤ **Les colorants anthraquinoniques**

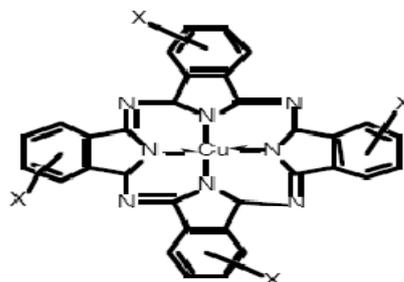
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés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



**Figure I.5 :** Colorant anthraquinonique

### ➤ Les phtalocyanines

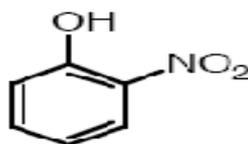
Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



**Figure I.6 :** Colorant phtalocyanines

### ➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



**Figure I.7 :** Colorant nitré et nitrosé

## I.2.2. Classification tinctoriale

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

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

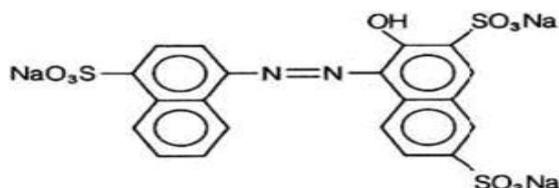


Figure I.8. Rouge Acide.

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

➤ **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

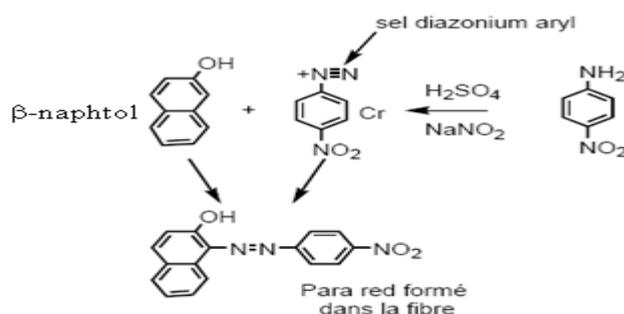


Figure I.9 : azoïques insolubles

### ➤ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline.

La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

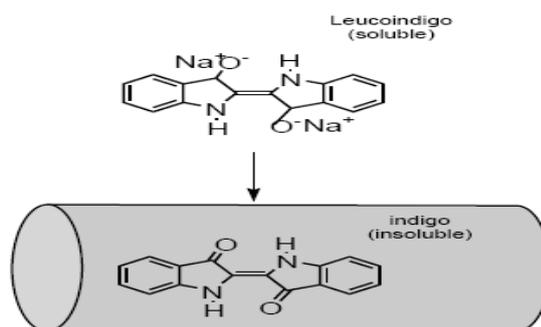


Figure I.10 : colorants de cuve

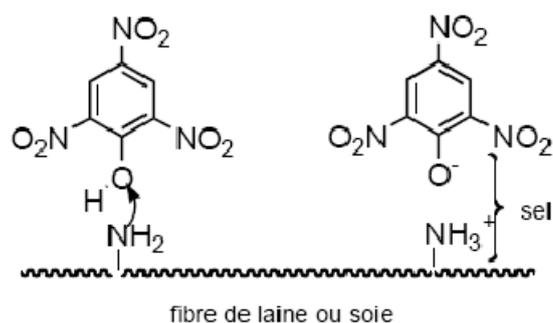
### ➤ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

### ➤ Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.

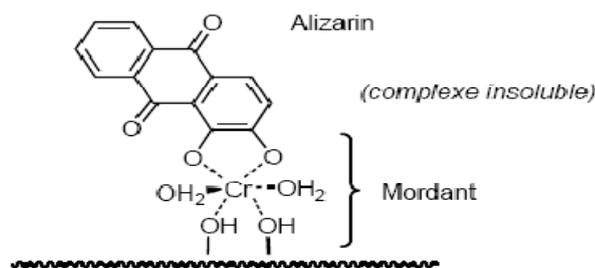
Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



**Figure I.11** : colorants directs

➤ **Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



**Figure I.12** : colorants à mordants

➤ **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

### I.3. LES COLORANTS ET L'ENVIRONNEMENT

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'auto-épuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [20].

## **I.4. ASPECT TOXICOLOGIQUE**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

### **I.4.1. Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [21]. En effet, des chercheurs [22] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [21].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) (22).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [22]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [23].

D'autres recherches [24] ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purpura, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition d'hématomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [25]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [22].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [22].

#### **I.4.2. Toxicité sur les milieux aquatiques**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [26].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [27].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO<sub>5</sub> et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [28].

#### **I.4.3. Toxicité sur les poissons**

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/L, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [29]. Le colorant noir de luxanthol utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/L [27]. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/L [30].

## **II.1. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION**

L'adsorption 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 [31]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [32]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique.

### **II.2. Les différents types d'adsorption**

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [33].

#### **II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification 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 [34]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [31, 32, 35, 36]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

#### **II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [31-34,36]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [37-38]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

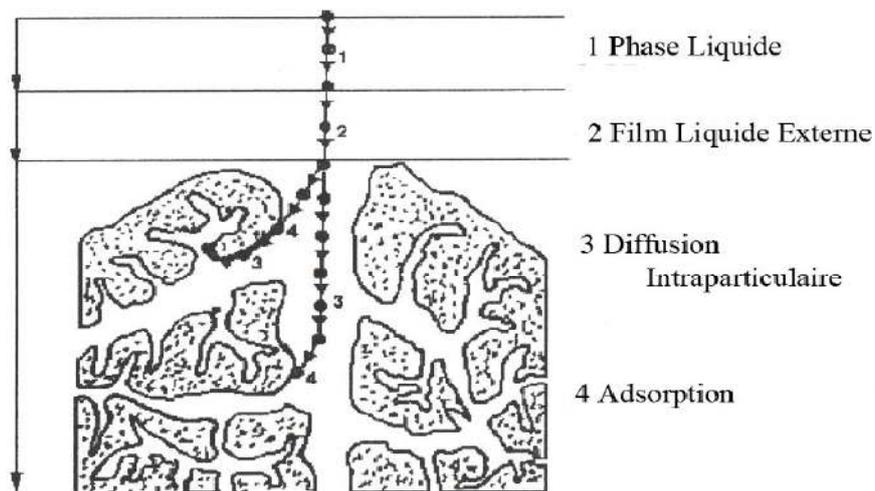
La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes peuvent rejoindre celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

### II.3. DESCRIPTION DU MECANISME 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 de rentrer 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 extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure II.1** : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [39].

## II.4. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption du gaz ou des vapeurs par les solides [40].

### ➤ **Concentration**

Avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative dans le cas d'adsorption en phase liquide [41].

### ➤ **Vitesse d'adsorption**

L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide que celle des gaz sur les adsorbants solides.

### ➤ **Intensité d'adsorption**

Elle caractérise la forme avec laquelle l'adsorbat est fixé sur l'adsorbant.

### ➤ **Nature de l'adsorbat**

L'adsorbat possédant des groupements polaires ou non polaires, se fixe sur le solide selon son affinité pour ce dernier. Selon la règle de TRAUBE qui dit [42]:

L'adsorption croît avec la longueur de la chaîne c'est-à-dire que la quantité du soluté adsorbée par un solide croît avec la masse moléculaire.

### ➤ **Nature de l'adsorbant**

Une substance donnée croît avec la diminution de la grosseur des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution, de pénétrer dans les capillaires de la substance. Les pores étroits ont un grand pouvoir adsorbant [40].

L'adsorbant travaillant en phase liquide, en général, il a des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. La surface spécifique ou la surface offerte par les pores du solide d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante.

### ➤ **Orientation des molécules adsorbées**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. En chimisorption, l'orientation de molécules ne présente

pas de problème, notamment pour les molécules à un seul groupement fonctionnel, ce dernier adhérant au solide. Il en est de même souvent en physisorption. Cependant, dans la réalité des cas différents peuvent se produire. En définitive, l'orientation des molécules en surface, doit vraisemblablement obéir à d'autres facteurs et sa détermination est souvent complexe [40].

## **II.5. 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 existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

### **II.5.1. Classifications des isothermes d'adsorption**

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par Gilles et Coll [43]. Ils ont classé ces isothermes en quatre types pour les différents solutés à solubilité limitée. Ils peuvent s'interpréter comme suit : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition Constante). La figure illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit :

- **Les courbes de type S**

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce cas l'adsorption du solvant est appréciable, l'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devient progressivement facile. Ainsi donc, lorsque la quantité adsorbée croît, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

- **Les courbes de type L (dite de LANGMUIR)**

L'isotherme de type L est la plus fréquente et l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

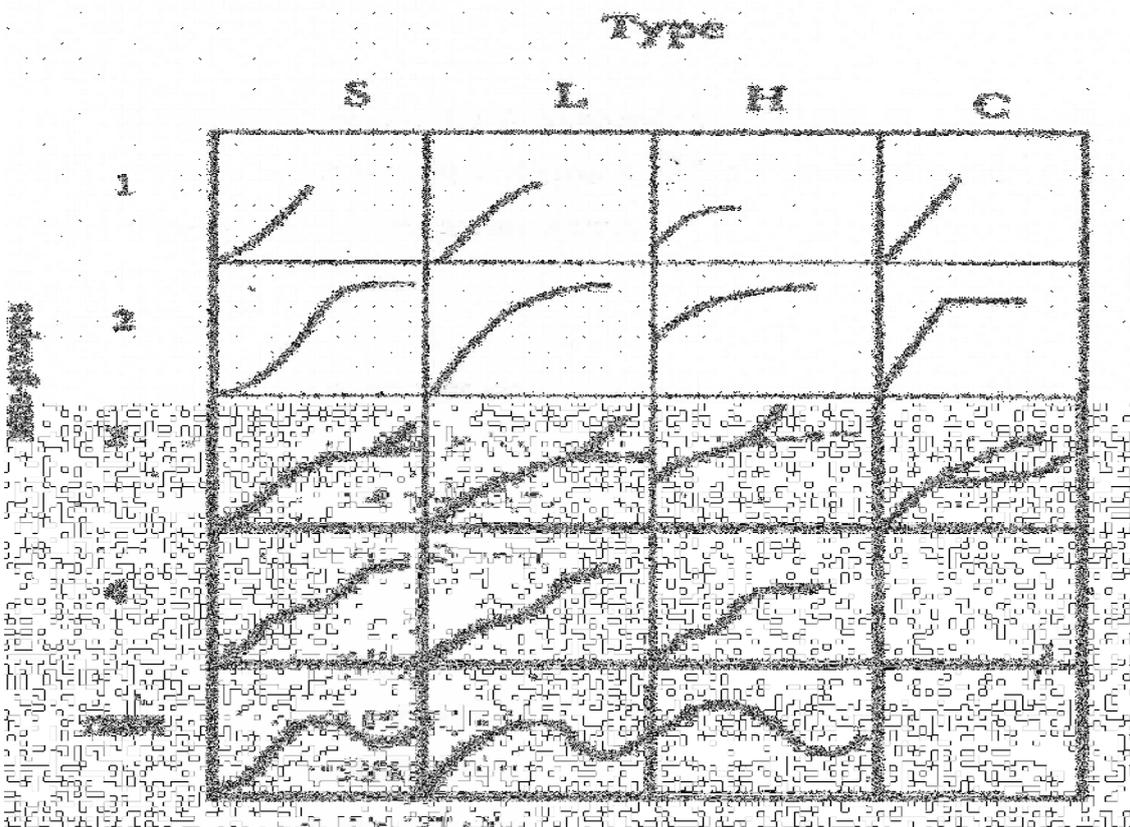
- **Les courbes de type C**

D'après Giles et ses collaborateurs, cette classe est caractérisée par un substrat micro poreux, une grande affinité pour le substrat par rapport au solvant et une linéarité de l'isotherme qui s'explique par le fait que le nombre de sites reste constant après saturation.

- **Les courbes de type H**

Ce type de courbe se réalise lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorption sont de signes contraires avec ceux de la solution. Une fois la première couche est adsorbée, il y aura agglomération en micelles ioniques, ce qui amène à la réalisation d'une seconde couche avec difficulté.

L'adsorption initiale de soluté dans les pores du solide, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.



**Figure II. 4:** Classes des isothermes d’après Gilles et Coll [43].

## II.5.2. Modèles d'isothermes

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, plusieurs lois ont été proposées. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessus les principales lois utilisées.

### ✓ *Modèle de Langmuir*

La théorie de Langmuir (1918) a permis, l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [44] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (existence d'équilibre entre l'adsorption et la désorption)
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

Le modèle est décrit par la relation (II.1) :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$a$  : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (l/mg)

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de cette équation donnée par la relation (II.2) permet de déterminer graphiquement  $q_e$  et  $b$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot a \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.2})$$

### ✓ Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Il est représenté par une équation à deux paramètres (K et 1/n). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$q_e$  : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K : Constante de Freundlich.

1/n : l'intensité de l'adsorption.

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (II.3) permettant de déduire les constantes de Freundlich K et n représentant respectivement la constante d'adsorption et l'intensité de la réaction d'adsorption.

$$\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

## II.6. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION

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

### II.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

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

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{II.6})$$

### II.6.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

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

Où :

$K_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (II.7) donne :

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

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  $t$ .

## IV.1. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE BIOSORPTION DES COLORANTS PAR L'AMMI VISNAGA

### IV.1.1. Influence de la vitesse d'agitation et le temps d'agitation

Il est évident, au regard de la figure (IV.1 - IV.2) que l'équilibre est atteint pour les deux colorants au bout de 60 min. La vitesse a été variée de 100 à 400 tr/min. Les résultats représentés sur la figure (IV.1 - IV.2), montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 300 tr/min fait augmenter la capacité d'adsorption pour les deux colorants. Au delà de 300 tr/min la capacité d'adsorption diminue. Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les particules de l'adsorbant et les molécules de colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

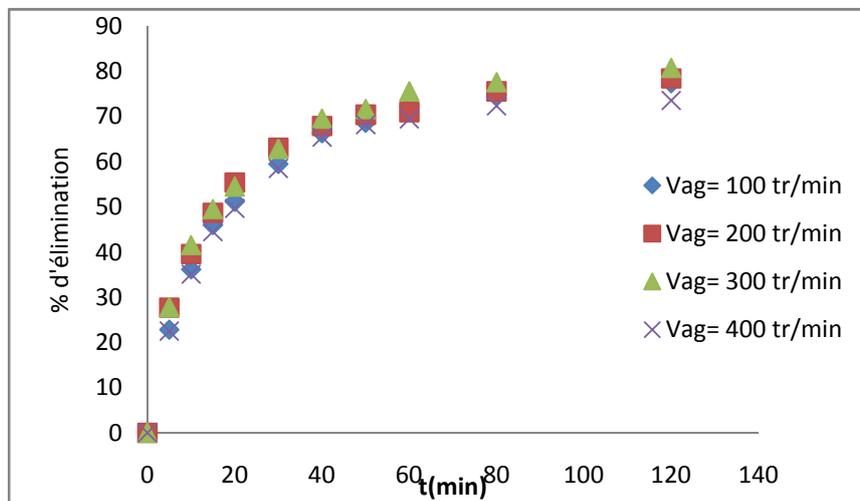


Figure IV.1: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du BM

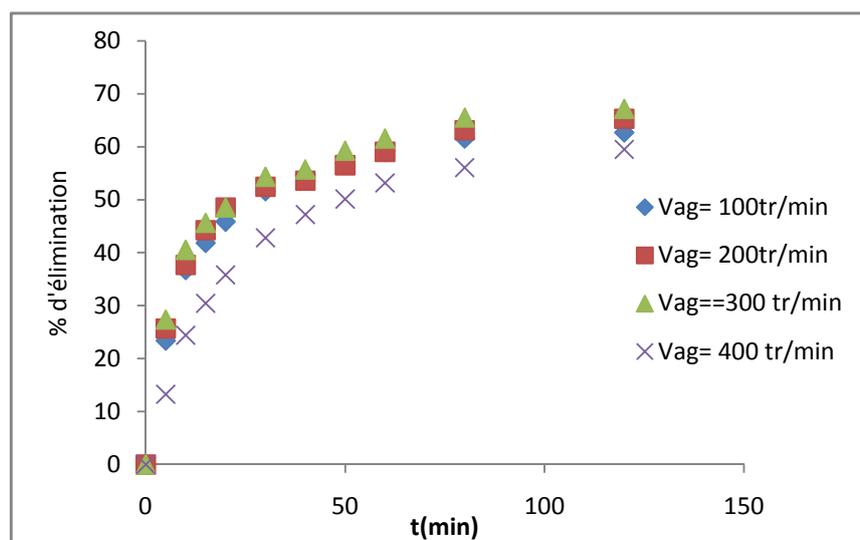


Figure. IV.2: Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du VM.

#### IV.1.2. Influence du pH sur l'adsorption des colorants

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

L'effet de pH sur la capacité d'adsorption des molécules de bleu de méthylène et le vert de malachite sur l'ammi visnaga est représenté sur la figure IV.3 - IV.4 ci-dessous.

Les courbes des deux figures IV.3 – IV.4 montrent que, le taux d'élimination du BM et VM augmente avec l'augmentation du pH initial de la solution. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui diminue l'interaction entre les ions du colorant (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

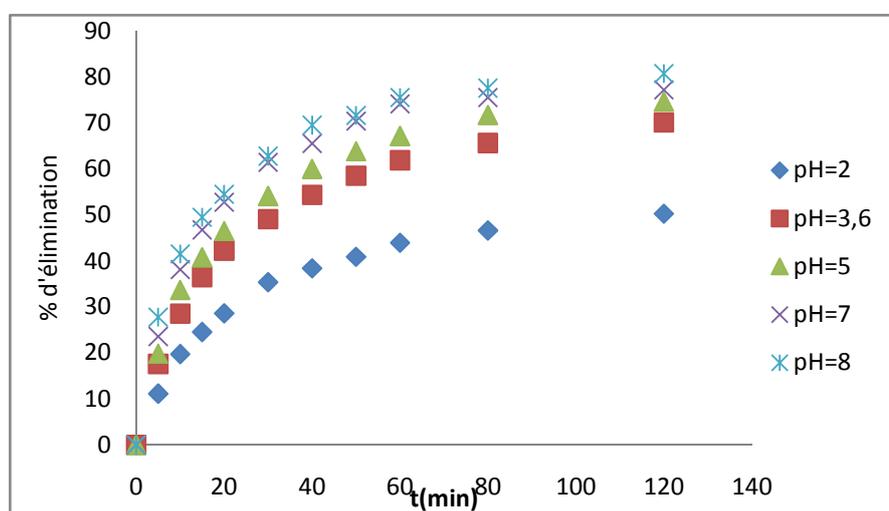


Figure IV.3: Influence du pH sur la capacité de biosorption du BM.

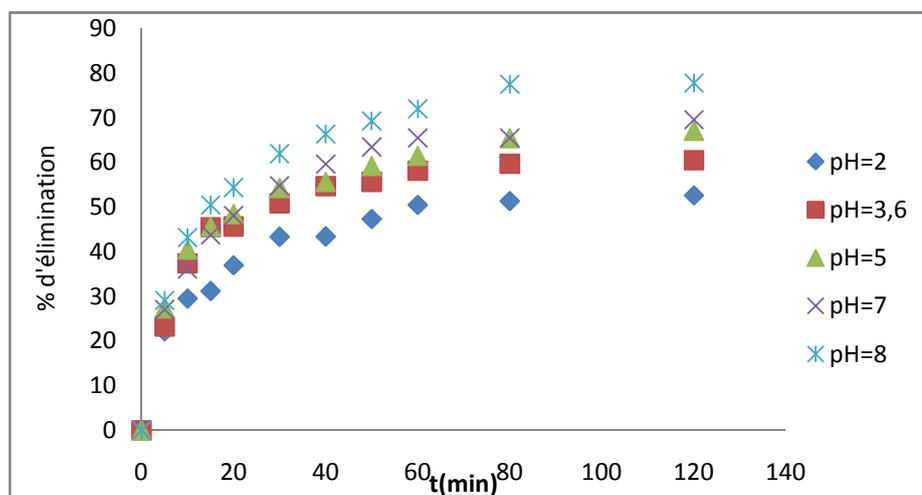


Figure IV.4: Influence du pH sur la capacité de biosorption du VM.

### IV.1.3. Influence de la concentration initiale des colorants

D'après les résultats (Figure IV.5 - IV.6), la capacité d'adsorption de l'ammi visnaga diminue avec l'augmentation des concentrations initiales du colorant.

Pour le bleu de méthylène à  $C=10$  mg/L la vitesse d'adsorption lente et il n'y a pas de palier. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint, contrairement pour le vert de malachite.

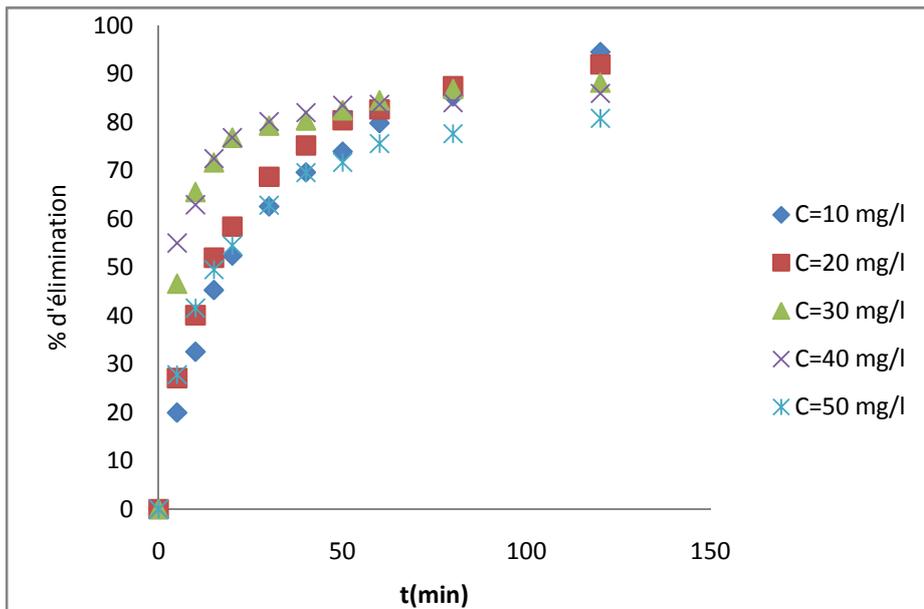


Figure IV.5: Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption du BM.

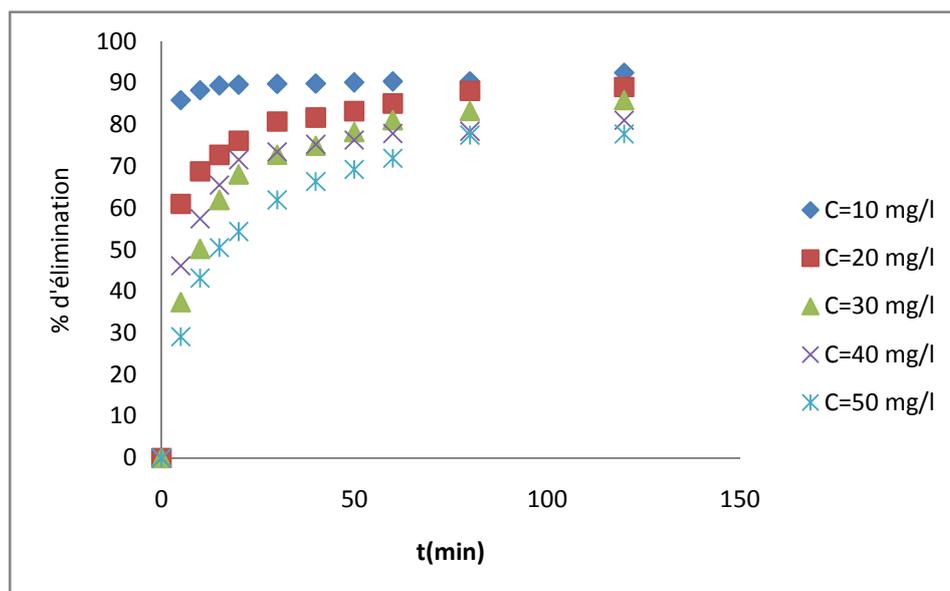


Figure IV.6: Influence de la concentration initiale de colorant sur la capacité de biosorption du VM

#### IV.1.4. Influence de la masse initiale du biosorbant

Les résultats représentés sur les figures IV.7-IV.8, montrent que l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait augmenter le taux d'adsorption pour les deux colorants. Ceci signifie que l'augmentation de la masse du support a entraîné un accroissement sensible de la vitesse d'adsorption. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité de sites de fixation.

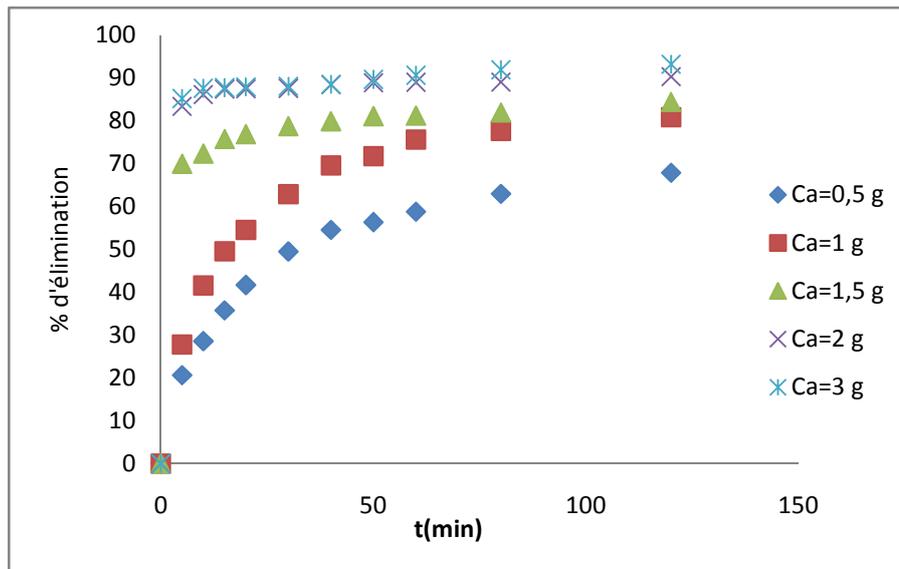


Figure. IV.7: Influence de la masse de l'adsorbant sur la capacité de biosorption du BM.

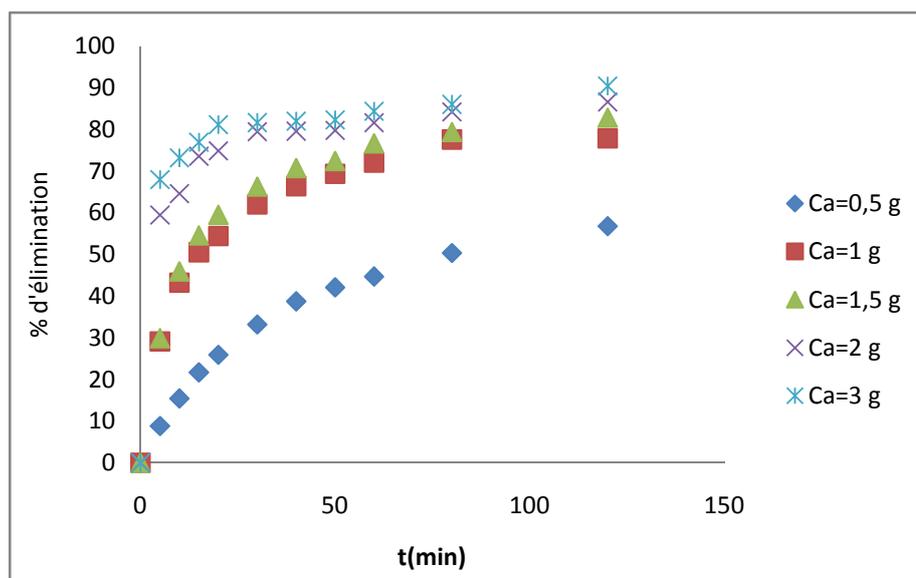


Figure. IV.8: Influence de la masse d'adsorbant sur la capacité de biosorption du VM.

#### IV.1.5. Détermination de l'ordre de la réaction

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant.

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.

Les valeurs des constantes de vitesse de biosorption et la quantité biosorbées à l'équilibre ont été déterminées (voir annexe).

**Tableau IV.1** les paramètres de réaction pseudo premier et second ordres pour l'effet de la vitesse d'agitation

Paramètres	Colorants	valeurs	$q_e$ (exp)	$K_1 \times 10^{-3}$	$q_e$ (théo)	$R^2$	$K_2 \times 10^{-3}$	$q_e$ (théo)	$R^2$
			(mg/g)	( $\text{min}^{-1}$ )	(mg/g)		(g/min.mg)	(mg/g)	
Vitesse d'agitation (tr/min)	Bleu de méthylène	100	38,699	18	32,210	0,992	1,71	43,478	0,999
		200	39,240	16	35,075	0,972	2,05	43,478	0,999
		300	41,327	17	31,768	0,983	1,898	45,454	0,999
		400	39,577	21	28,973	0,995	1,747	45,454	0,998
	Vert de malachite	100	32,333	19	24,660	0,983	2,981	35,714	0,999
		200	33,623	15	23,173	0,952	2,741	37,037	0,998
		300	34,583	17	24,774	0,961	2,928	37,037	0,998
		400	30,623	15	26,546	0,993	1,465	35,714	0,999

**Tableau IV.2** : paramètres de réaction pseudo premier et second ordres pour l'effet du pH

Paramètres	Colorants	valeurs	$q_e$ (exp)	$K_1 \times 10^{-3}$	$q_e$ (théo)	$R^2$	$K_2 \times 10^{-3}$	$q_e$ (théo)	$R^2$
			(mg/g)	( $\text{min}^{-1}$ )	(mg/g)		(g/min.mg)	(mg/g)	
pH	Bleu de méthylène	1,8	25,719	13	22,284	0,991	1,571	30,303	0,999
		3,6	35,874	14	30,549	0,992	1,286	41,666	0,999
		5,2	38,182	16	33,342	0,992	1,414	43,478	0,999
		6,8	39,499	20	34,514	0,990	1,741	45,454	0,998
		8,2	41,327	17	31,768	0,983	1,898	45,454	0,999
	Vert de malachite	1,8	26,782	19	21,134	0,974	3,312	29,411	0,997
		3,6	30,878	21	22,438	0,978	3,879	33,333	0,999
		5,2	34,583	17	24,774	0,961	2,928	37,037	0,998
		6,8	35,509	16	24,888	0,942	2,494	38,461	0,999
		8,2	39,673	25	40,831	0,883	2,204	43,478	0,999

**Tableau IV.3** : paramètres de réaction pseudo premier et second ordres pour l'effet de masse du matériau

Paramètre <sub>s</sub>	Colorants	valeurs	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	K <sub>1</sub> × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (théo) (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> × 10 <sup>-3</sup> (g/min.mg)	q <sub>e</sub> (théo) (mg/g)	R <sup>2</sup>
Concentration du matériau (g/L)	Bleu de méthylène	0,5	69,451	13	54,954	0,979	0,692	83,333	0,998
		1	41,327	17	31,768	0,983	1,898	45,454	0,999
		1,5	30,329	14	7,603	0,708	15,284	31,25	0,999
		2	24,33	15	2,811	0,539	57,966	24,390	0,999
		3	16,629	14	2,773	0,593	44,063	16,949	0,999
	Vert malachite	0,5	57,814	11	54,701	0,996	0,342	76,923	0,999
		1	39,673	25	40,831	0,883	2,204	43,478	0,999
		1,5	28,089	16	19,678	0,969	3,26	30,303	0,999
		2	22,052	15	8,511	0,829	11,951	22,727	0,999
		3	15,381	11	4,753	0,677	19,787	15,625	0,998

**Tableau IV.4** : paramètres de réaction pseudo premier et second ordres l'effet de la concentration

Paramètre <sub>s</sub>	Colorants	valeurs	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	K <sub>1</sub> × 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (théo) (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> × 10 <sup>-3</sup> (g/min.mg)	q <sub>e</sub> (théo) (mg/g)	R <sup>2</sup>
Concentration du colorant (mg/L)	Bleu de méthylène	10	11,140	12	95,940	0,988	3,137	13,333	0,998
		20	18,974	15	15,488	0,989	3,014	21,739	0,999
		30	26,447	19	13,243	0,923	7,951	27,777	0,999
		40	34,395	19	13,583	0,856	8,711	35,714	0,999
		50	41,327	17	32,210	0,983	1,898	45,454	0,999
	Vert malachite	10	10,361	11	1,086	0,391	126,247	10,416	0,999
		20	18,635	19	8,709	0,916	13,657	19,230	0,999
		30	26,117	17	16,519	0,958	4,765	27,777	0,999
		40	32,895	16	14,321	0,857	6,837	34,482	0,999
		50	39,673	25	40,831	0,883	2,204	43,478	0,999

Les tableaux IV. 1 - 4 regroupent les paramètres de réaction pseudo premier et deuxième ordres, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine (voir annexe).

D'après les résultats obtenus, nous montrent que la capacité adsorbée obtenue expérimentalement et les données obtenues théoriquement par les deux modèles sont très divergentes en utilisant le modèle du pseudo premier ordre. D'après les résultats obtenus avec les réactions du pseudo deuxième ordre, il apparaît clairement que la capacité d'adsorption (q<sub>e,exp</sub>), coïncide avec celles obtenues par le modèle.

La variation de  $\ln(q_e - qt)$  en fonction de temps ne s'est pas révélée très linéaire, et les coefficients de corrélation  $R^2$  ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ( $0,391 \leq r^2 \leq 0,996$ ).

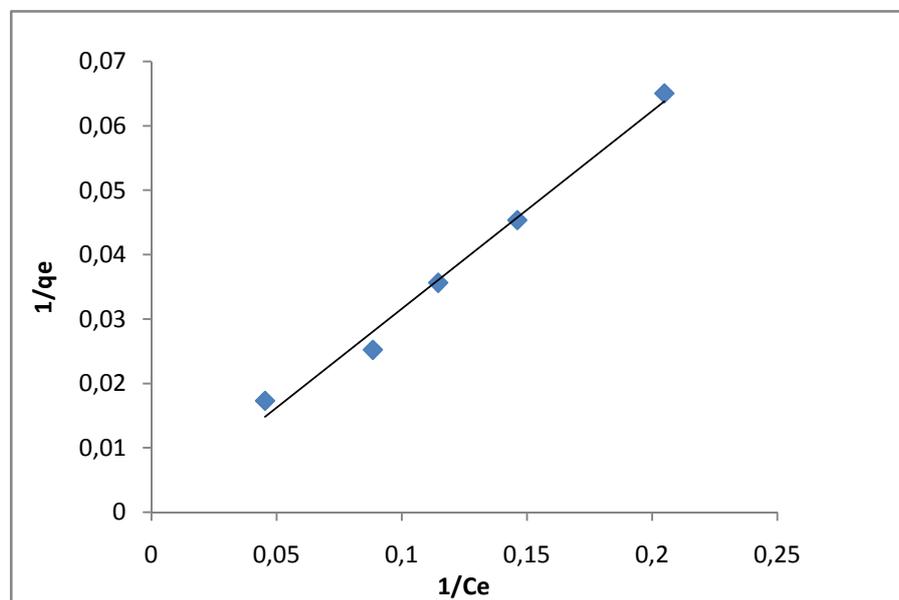
Par contre, le coefficient de corrélation pour la réaction du pseudo deuxième ordre est de valeur de (0,99) pour tous les paramètres étudiés. Ce qui nous amène à conclure que l'ordre de la réaction est de pseudo deuxième ordre.

#### IV.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

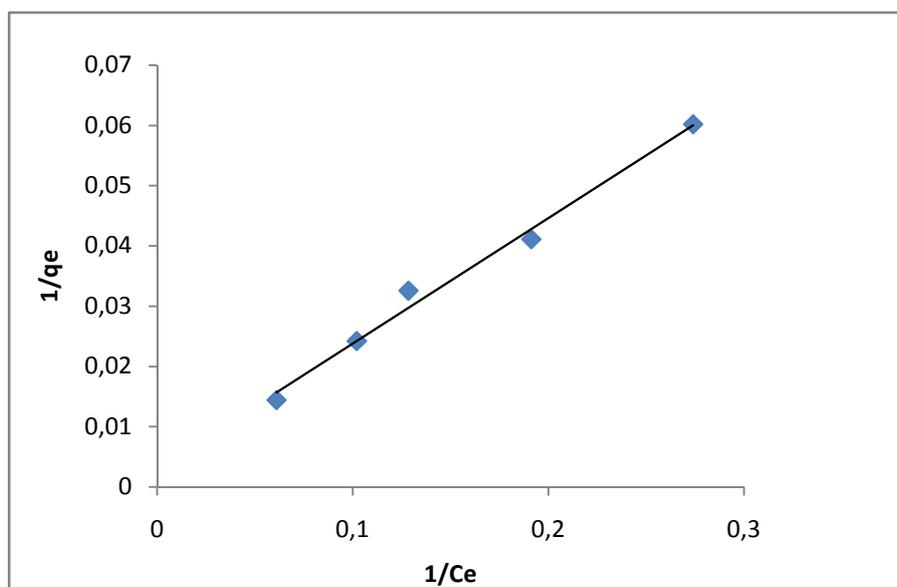
Pour étudier l'équilibre isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et vert de malachite par l'ammi visnaga, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des substances organiques sur des supports d'origine minérale ou végétale.

##### IV.1.6.1. Isotherme de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir décrit par l'équation (II.2) permet de déterminer les paramètres  $Q_m$  et  $b$  à partir du tracé de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV 9 – 10.



**Figure IV.9:** Application du modèle de Langmuir pour la biosorption du VM. (pH= 8,  $V_a= 300$  tr/min).



**Figure IV.10:** Application du modèle de Langmuir pour la biosorption du BM.  
(pH= 8, Va= 300 tr/min).

Le tableau IV.5 présente la capacité d'adsorption maximale  $q_m$ , la constante de Langmuir et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ).

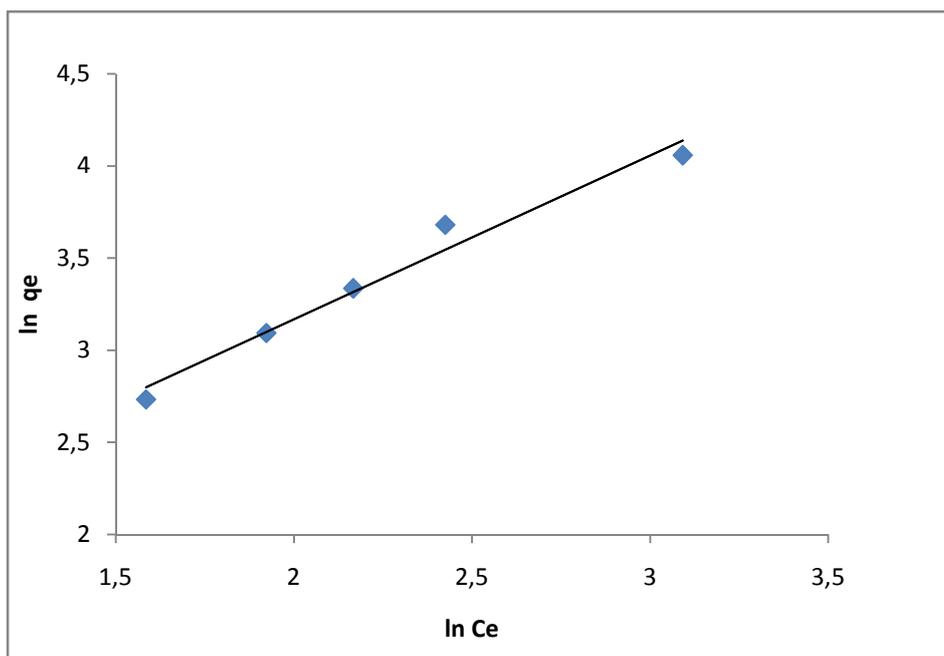
**Tableau IV.5.** Les paramètres du modèle de Langmuir.

Colorant	$q_m$ (mg/g)	a (L/mg)	$R^2$
BM	333,33	0,014	0,989
VM	500	0,006	0,988

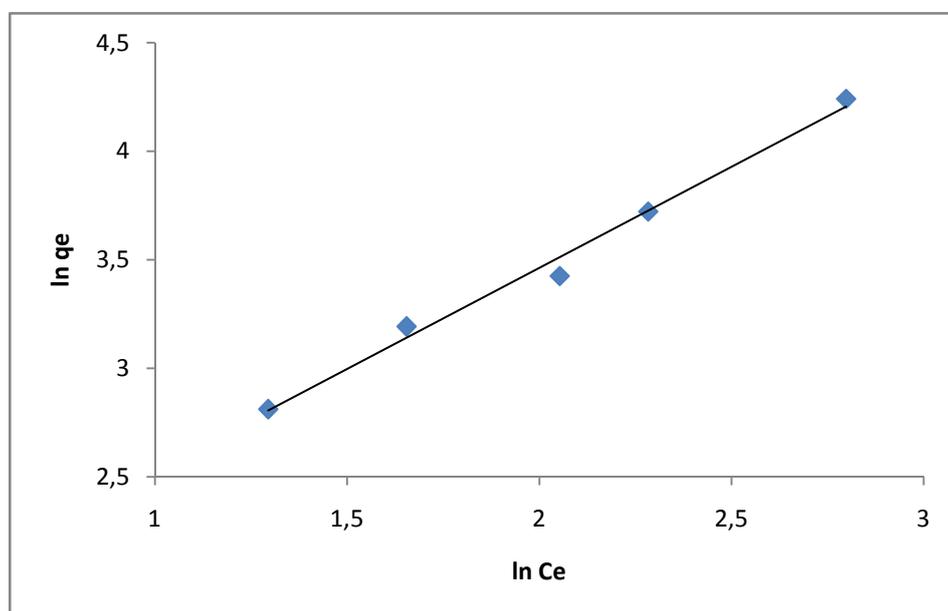
Les figures IV. 9 - 10 mettent en évidence une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation de 0.989 et 0.988 pour le bleu de méthylène et le vert de malachite, respectivement. On peut dire que le modèle de Langmuir est favorable pour les deux colorants.

#### IV.1.6.2. Isotherme de Freundlich

L'application du modèle de Freundlich décrit sous la forme logarithmique (II.4), permet d'évaluer les valeurs des constantes K et n à partir de la droite représentant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV 11 – 12.



**Figure IV.11 :** Application du modèle de Freundlich pour de biosorption du VM.  
(pH= 8,  $V_a= 300$  tr/min).



**Figure IV.12 :** Application du modèle de Freundlich pour la biosorption du BM.  
(pH= 8,  $V_a= 300$  tr/min).

Le tableau IV.6 présente les paramètres de Freundlich et les coefficients de régression.

**Tableau IV.6.** Les paramètres du modèle de Freundlich

colorant	K	n	R <sup>2</sup>
BM	0,468	1,074	0,99
VM	0,329	1,126	0,971

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

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

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

Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [46].

Donc d'après les résultats obtenus, vu que la valeur  $1/n$  est inférieure à 1, on peut dire que l'isotherme de Freundlich est favorable pour les deux colorants

### III.1 INTRODUCTION

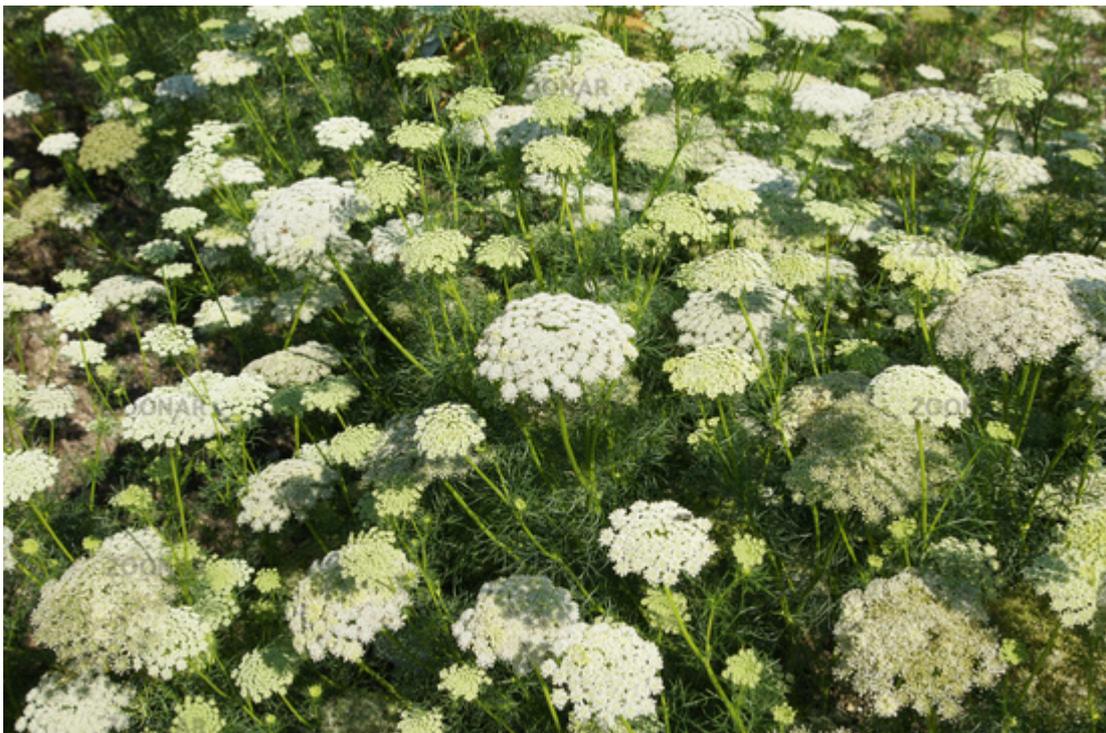
Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale de l'adsorption sur des supports naturels de polluants organiques contenues dans l'eau tels que des colorants.

### III.2. MATERIEL

#### III.2.1. Origine et description de l'ammi visnaga

L'ammi visnaga est une herbe éternelle largement distribuée dans le secteur méditerranéen. Le genre ammi comporte 3 espèces dans la flore algérienne [45].employé dans la médecine algérienne.

L'ammi visnaga est une tige à feuilles rapprochées, ombelles à rayons indurés (rigides) contractés en nid. Les rayons sont soudés en disque à leur insertion et les pédicelles soudés en disque à leur base.



**Figure III.1 :** plante Ammi visnaga

#### III.2.2. Préparation de la biomasse

Après extraction de l'huile essentielle, le déchet de l'ammi visnaga a été collecté au niveau du centre de recherche de Bou-Ismaïl (C.R.A.P.C). Le déchet a été manuellement lavé avec de l'eau distillé puis séché à l'étuve à 60° C pendant 48 heures, et enfin broyer afin

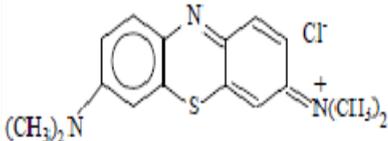
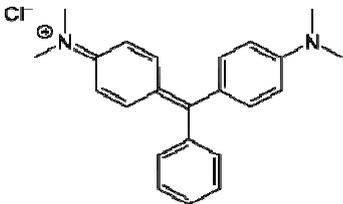
d'obtenir des grains de petite taille inférieur à 700 µm. la biomasse obtenu est stocké dans un dessiccateur.

### III.2.3. Choix des polluants organiques

Pour évaluer l'efficacité de ce nouveau biosorbant préparés à partir d'un déchet végétale dans le domaine de traitement des eaux usées, deux colorants basiques ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du Bleu de Méthylène (B.M) et du Vert Malachite (V.M).

Les principaux caractéristiques de ces deux colorants sont regroupés dans le Tableau III.1 :

**Tableau III.1 : Propriétés des colorants utilisés**

Colorant	Bleu de méthylène	Vert de malachite
Structure		
formule	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>
Masse molaire	319,85 g/mol	420 g/mol
λ <sub>max</sub>	665 ,1 nm	624,5 nm

### III.2.4. Préparation et étalonnage des solutions

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible.

### III.2.5. Méthodologie d'analyse des colorants

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

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

Avec:

A : Absorbance.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible (analytic-jena SPECORD 210). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont : 665.1 et 624.5 nm, respectivement pour le bleu de méthylène et le vert de malachite. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions de concentrations en colorant allant de 0 à 100 mg/l qui ont été diluées par la suite 10 fois pour vérifier la loi de Beer-Lambert. Les courbes d'étalonnage des deux colorants sont montrées sur la figure III.1.

La concentration de chacun des polluants dans le cas du mélange des deux colorants est déterminée par les formules suivantes [47]:

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

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

Avec :

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

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

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

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

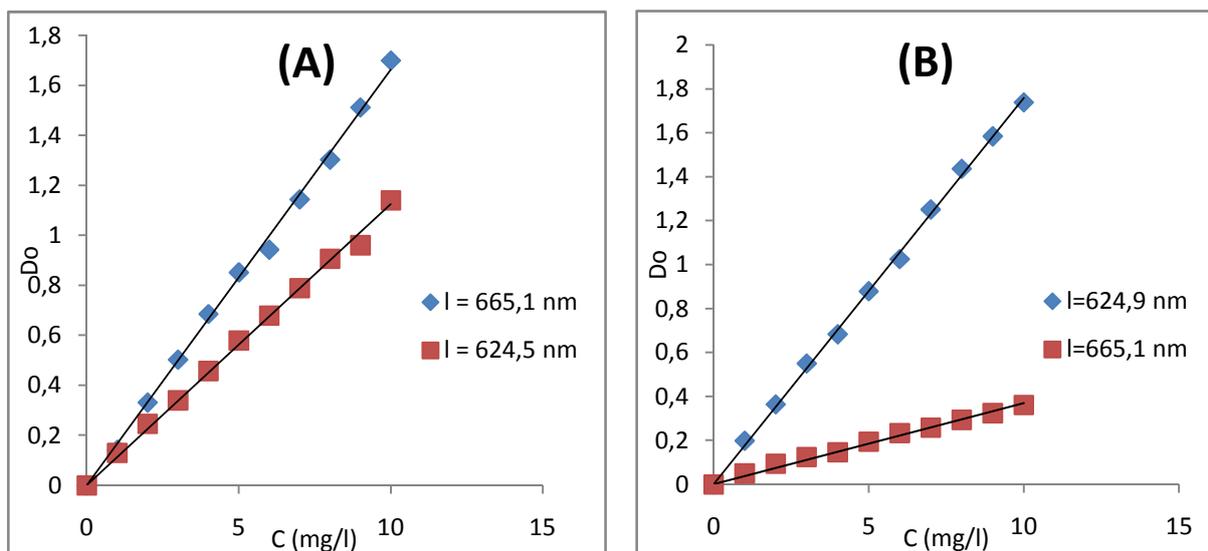
- $\varepsilon_1^1$  : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (1) à son maximum d'absorption.

- $\varepsilon_1^2$  : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (1) au maximum d'absorption du colorant (2).

- $\varepsilon_2^2$  : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (2) à son maximum d'absorption.

- $\varepsilon_2^1$  : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (2) au maximum d'absorption du colorant (1).

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



**Figure III.2 :** Courbe d'étalonnage pour les deux colorants pour différentes longueurs d'ondes

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

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

### III.3. METHODES

#### III.3.1. Etude en système Batch

Pour cette étude nous avons étudié l'influence de plusieurs variables opératoires : (pH, vitesse d'agitation, concentration initiale du soluté et masse de l'adsorbant).

##### ➤ Procédé expérimental

Les expériences expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un agitateur magnétique, pour chaque colorant (bleu de méthylène, vert malachite), nous avons traité des volumes de solution identiques (100 mL) et de concentrations en colorant égales à 50 mg/ L.

Le mélange est agité pendant deux heures à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 300 tr/min. Les essais sont effectués à des intervalles de temps bien définie, à l'aide d'une pipette, puis centrifugés. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-Visible.

La quantité ( $Q_e$ ) de colorant adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_o - C_r).V/m$$

Avec :

$Q_e$  : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$C_o$  : concentration initiale du colorant (mg/L) ;

$C_r$  : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

$V$  : volume de la solution (L) ;  $m$  : masse de l'adsorbant (g).

#### III.3.2. Influence de la vitesse d'agitation

L'expérience a été réalisée en système batch à des intervalles de temps variés; nous mélangeons 0,1 g de biosorbant avec des solutions de colorants (100 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 100 à 400 tr/min, dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentrations égales à 50 mg/L
- pH de la solution
- Température ambiante.

### **III.3.3. Influence du pH**

Nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,01 N) et HCl (0,01 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (2 ; 3,6 ; 5 ; 7 ; 8).

### **III.3.4. Influence de la concentration initiale de colorant**

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant à une vitesse égale à 300tr/min, 100 mL de la solution de colorant, au pH de la solution, mélangé avec 0,1 g de biomasse et à température ambiante.

Les concentrations choisies sont : 10,20, 30, 40, et 50 mg/L.

## **III.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION**

Nous avons établi les isothermes d'adsorption de colorant sur la biomasse végétale, pour chaque colorant.

La réalisation de cette expérience a été faite en batch pour chaque colorant ; nous agitions avec une vitesse de 300 tr/min, différentes masses d'adsorbant (0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2, et 3 g) dans un volume de 100 mL de solution de colorant et à une concentration égale à 50 mg/L et à température ambiante.

# *Introduction*

La pollution des eaux par certains produits chimiques, industriels (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricoles (pesticides, engrais) entraîne une dégradation de l'environnement qui ne cesse de s'aggraver et risque de poser pour les générations futures de graves problèmes de santé et d'environnement.

Les eaux de rejet d'industrie textile, augmentent chaque année et ses eaux usées doivent être traités pour bien sauvegarder l'environnement. La décoloration de l'eau usée d'industrie textile est un problème mondial auquel plusieurs technologies de traitement ont été appliquées tels que l'adsorption, la biosorption, la coagulation/ floculation, la filtration sur membranes et l'oxydation chimiques [1, 2].

L'adsorption est devenue une technique bien établie de séparation pour enlever des polluants.

L'élimination des colorants par l'adsorption sur les résidus agricoles est récemment devenue un sujet d'intérêt considérable. Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont étudiés l'élimination des colorants par la sciure de bois [3], le bois dur [4], la cosse de riz, l'écorce [5], l'épi de maïs [6] et la moelle de banane [7].

A cet effet, dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier la valorisation d'un déchet d'origine végétale dans le domaine de l'épuration des effluents liquides colorés en système batch de deux colorants (bleu de méthylène et vert malachite).

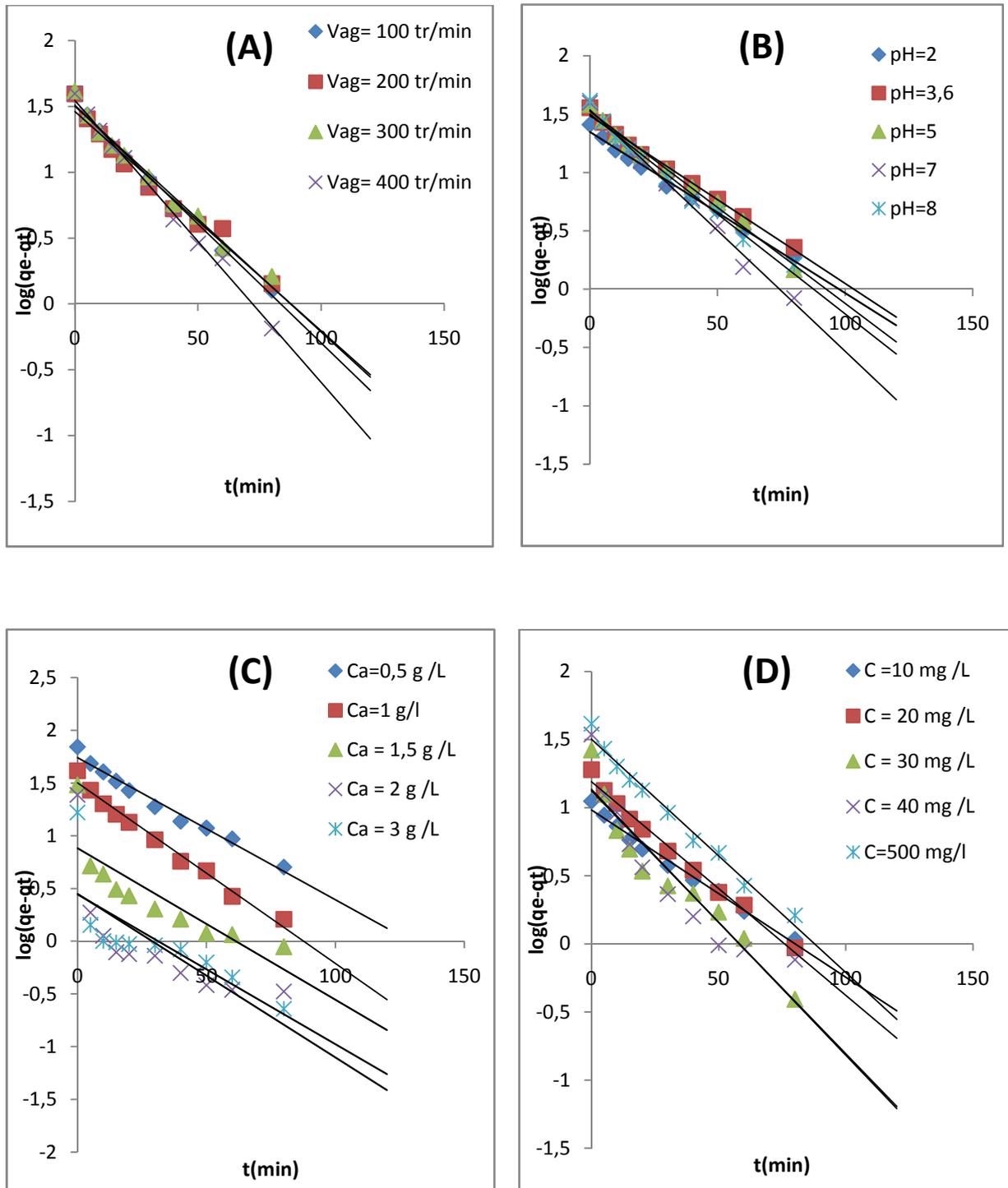
Pour cela, nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique de biosorption, en étudiant l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la concentration initiale en colorants et en masse.

Sur le plan fondamental, nous avons déterminés les isothermes d'adsorption du modèle de Langmuir et de Freundlich.

Compte tenu de l'hétérogénéité de la composition des rejets liquides de l'industrie de textile, nous avons terminé notre travail par l'étude de la biosorption en mélange des deux colorants.

# MODELES DE BIOSORPTION DU BM ET VM EN SYSTEME SIMPLE

## 1) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre



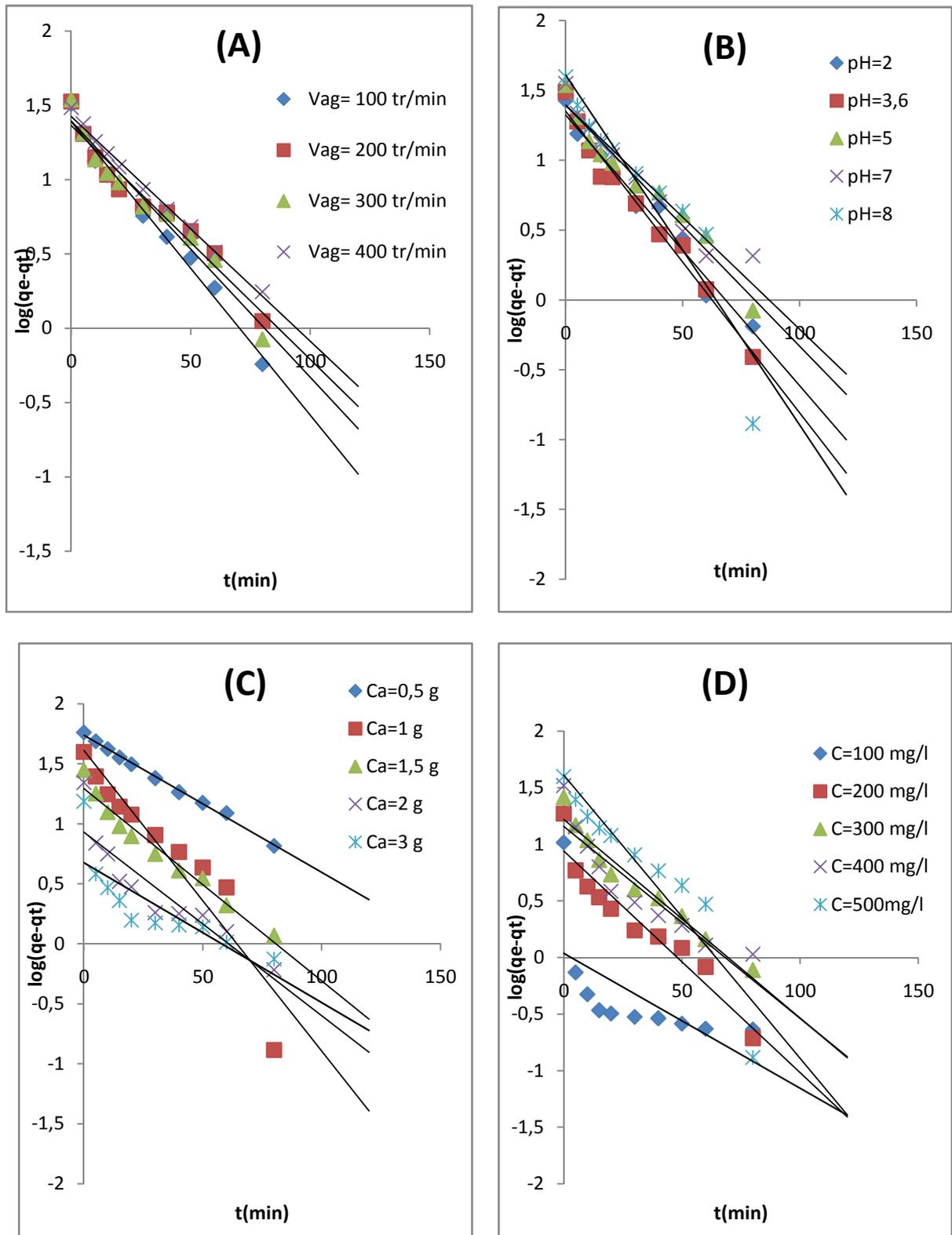
**Figure .1:** l'application du modèle pseudo-premier ordre dans la biosorption du BM.

(A) : vitesse d'agitation

(C) : la concentration de l'adsorbant

(B) : le pH

(D) : la concentration de colorants



**Figure .2:** l'application du modèle pseudo-premier ordre dans la biosorption du VM.

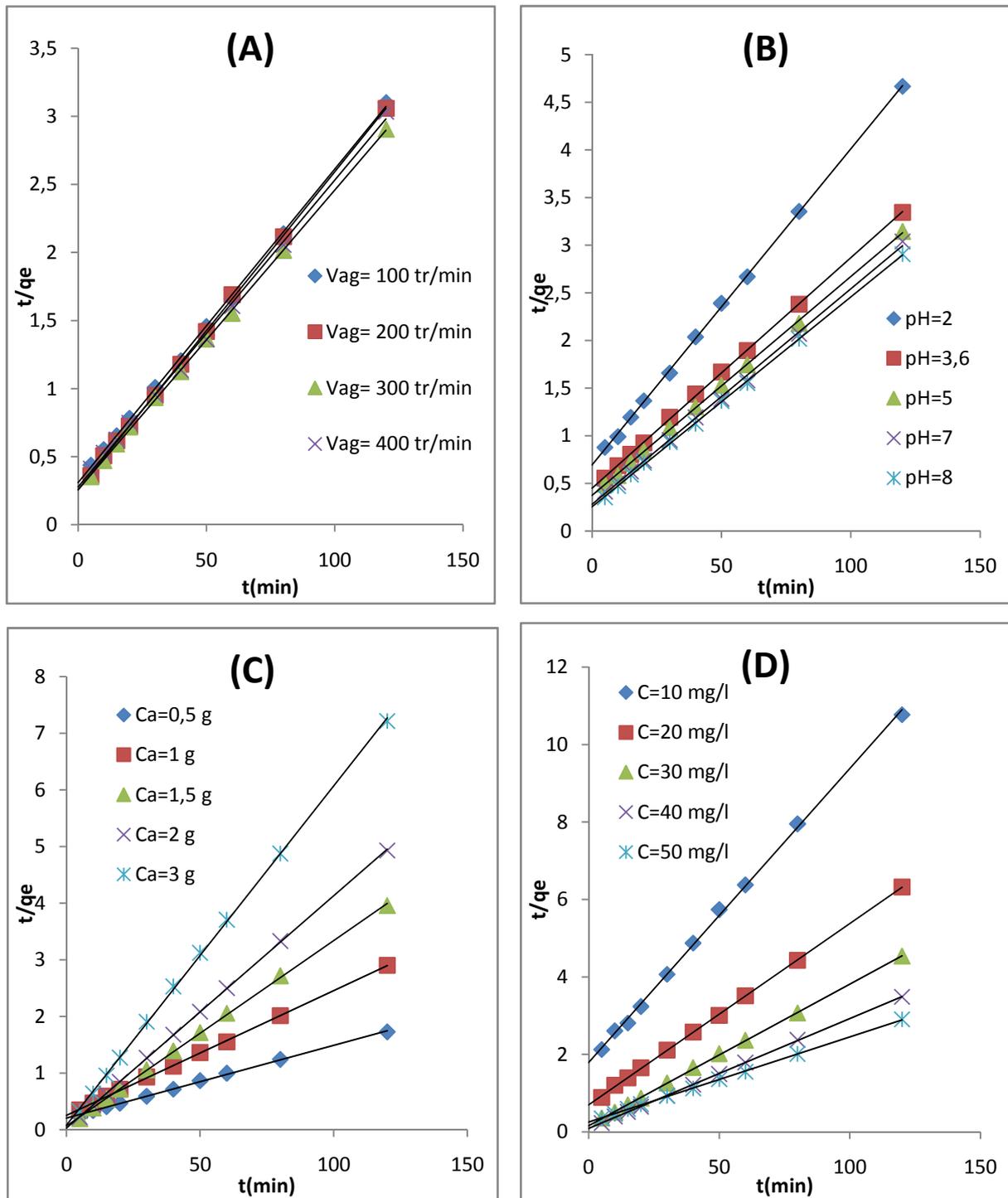
(A) : vitesse d'agitation

(C) : la concentration de l'adsorbant

(B) : le pH

(D) : la concentration de colorants

## 2) Modèle de la cinétique du pseudo second ordre



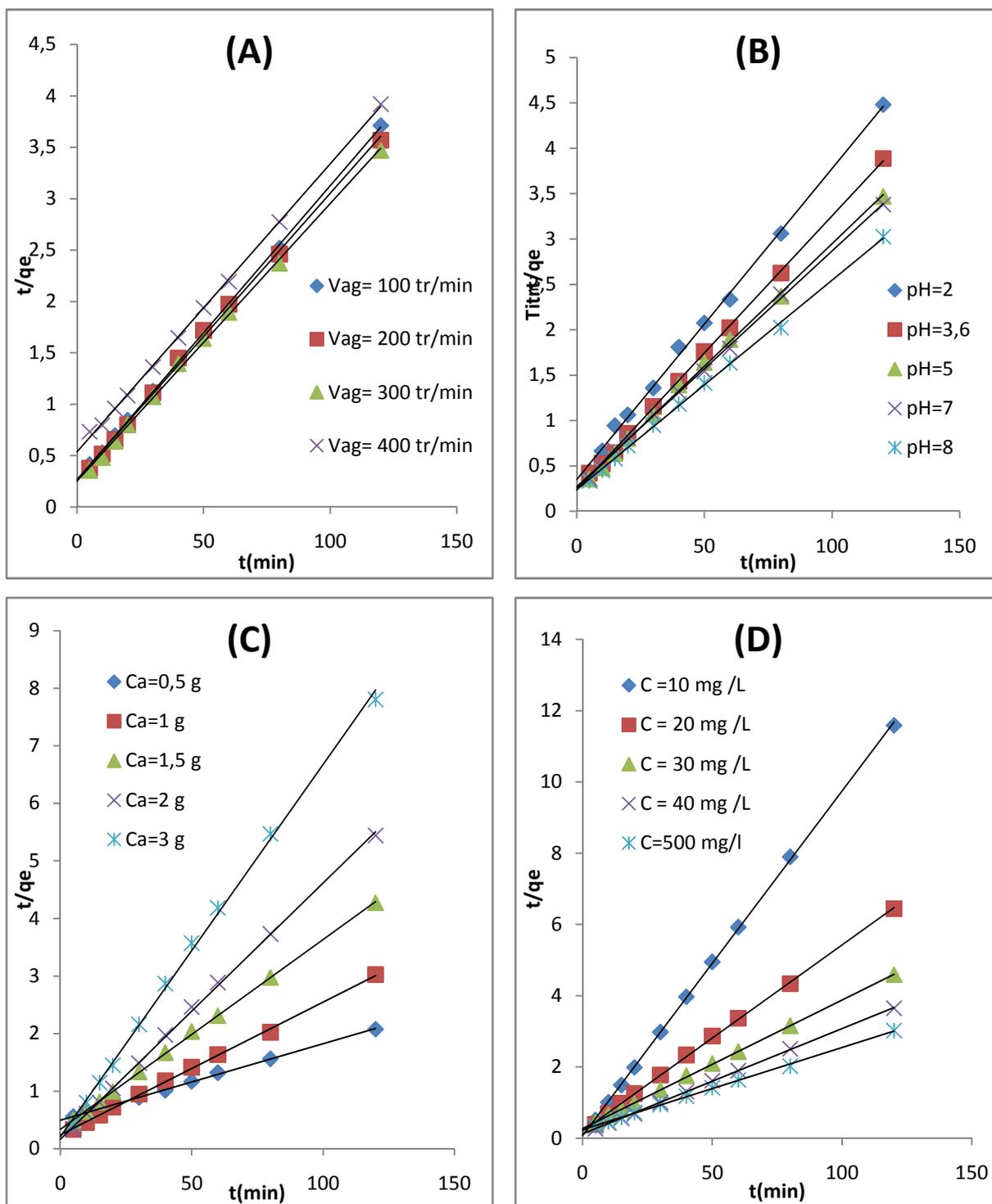
**Figure .3:** l'application du modèle pseudo-deuxième ordre dans la biosorption du BM.

(A) : vitesse d'agitation

(C) : la masse de l'adsorbant

(B) : le pH

(D) : la concentration de colorants



**Figure .4:** l'application du modèle pseudo-deuxième ordre dans la biosorption du VM.

(A) : vitesse d'agitation

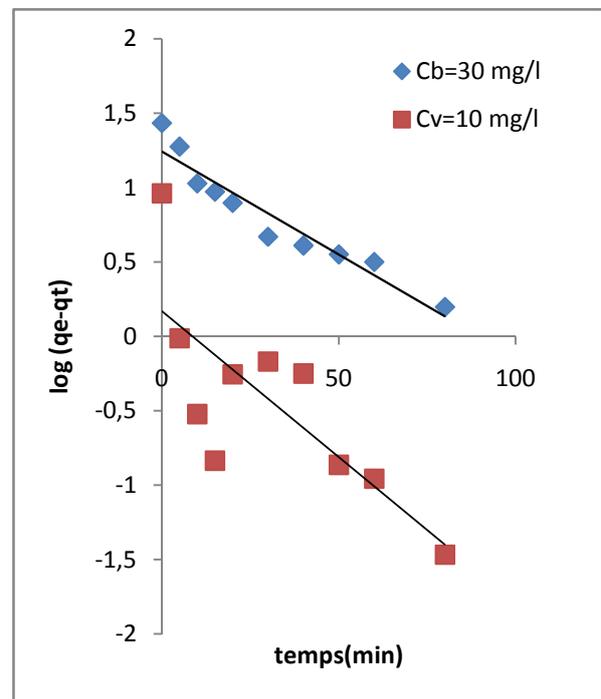
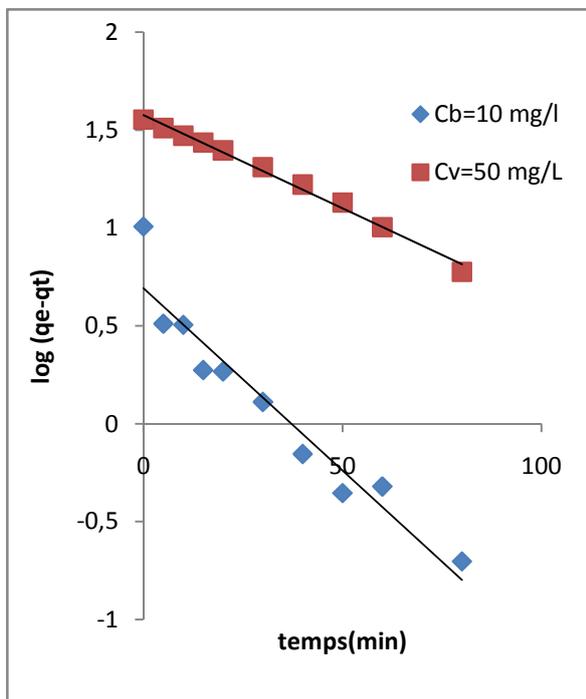
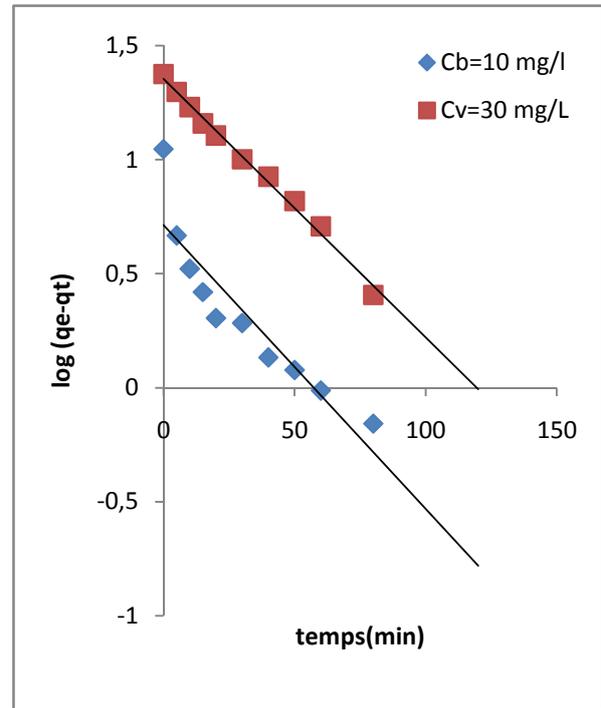
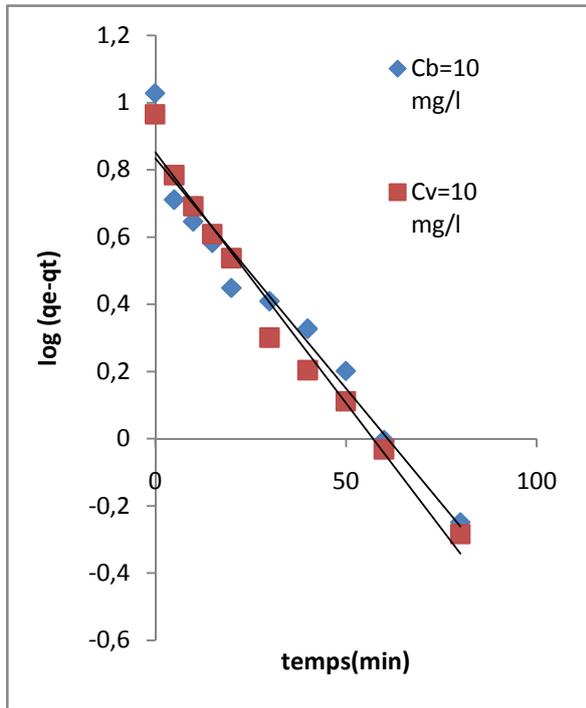
(C) : la masse de l'adsorbant

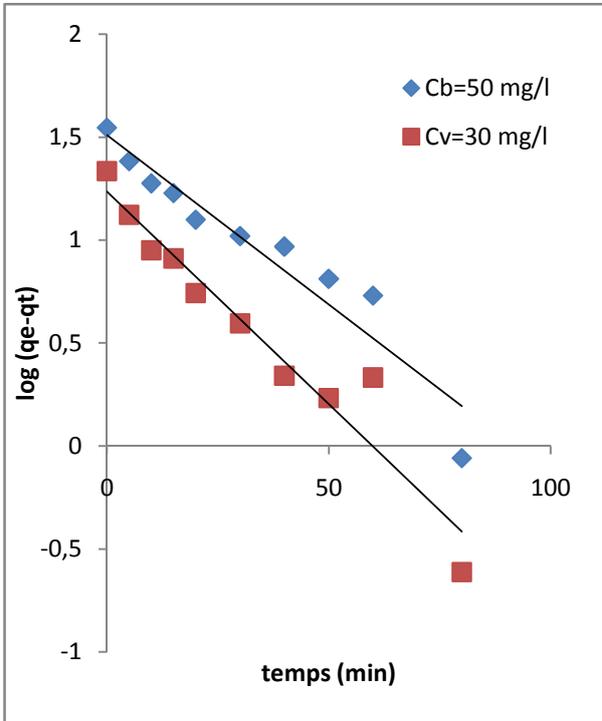
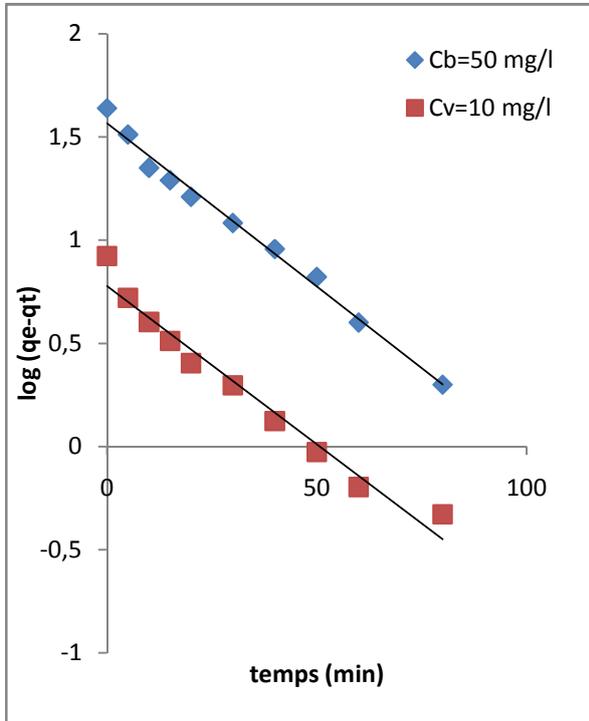
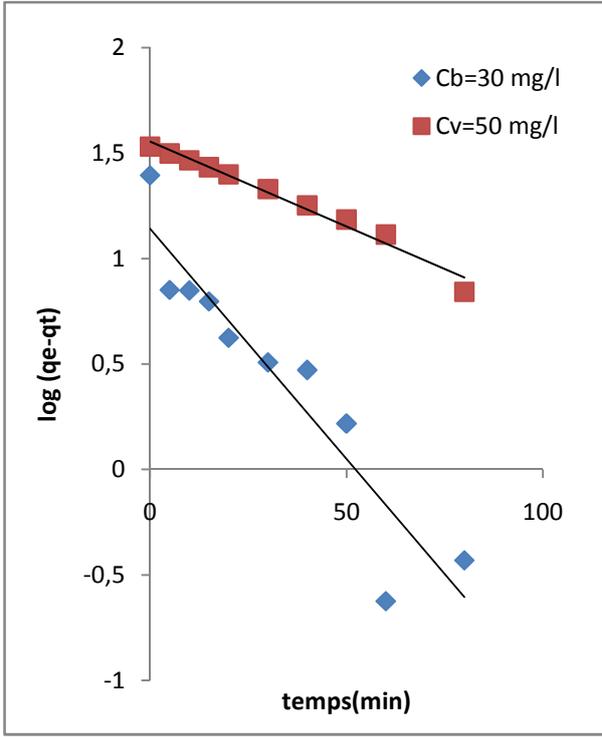
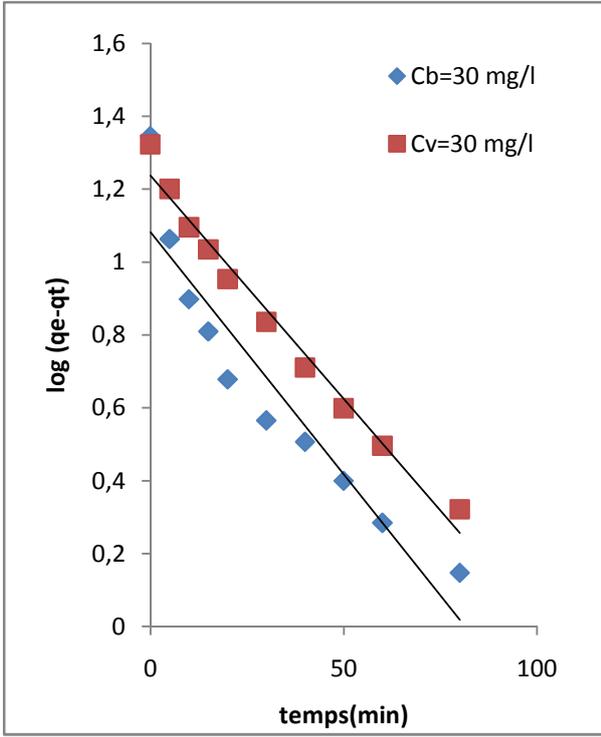
(B) : le pH

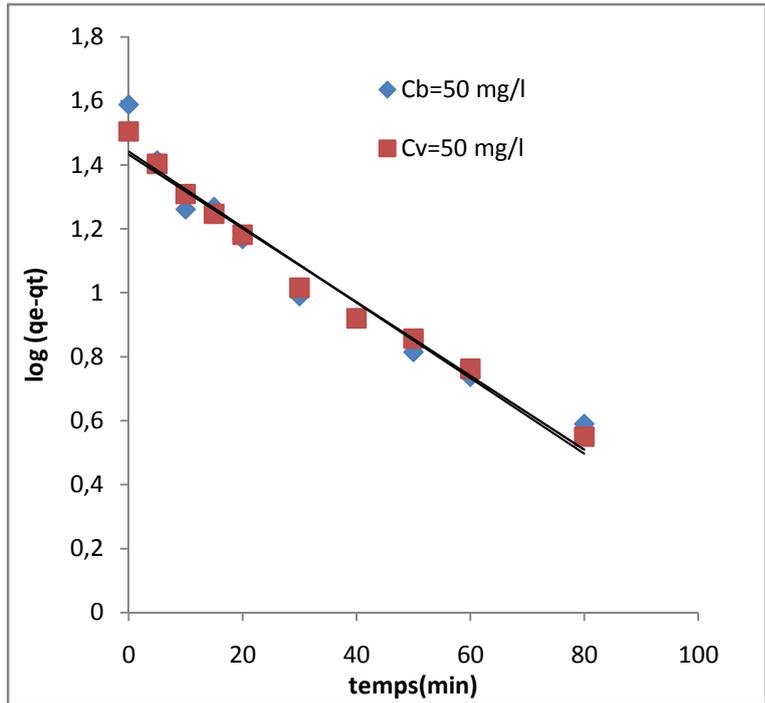
(D) : la concentration de colorants

# MODELES DE BIOSORPTION DU BM ET VM EN MELANGE BINAIRE

## 1) Modèle de Pseudo premier ordre

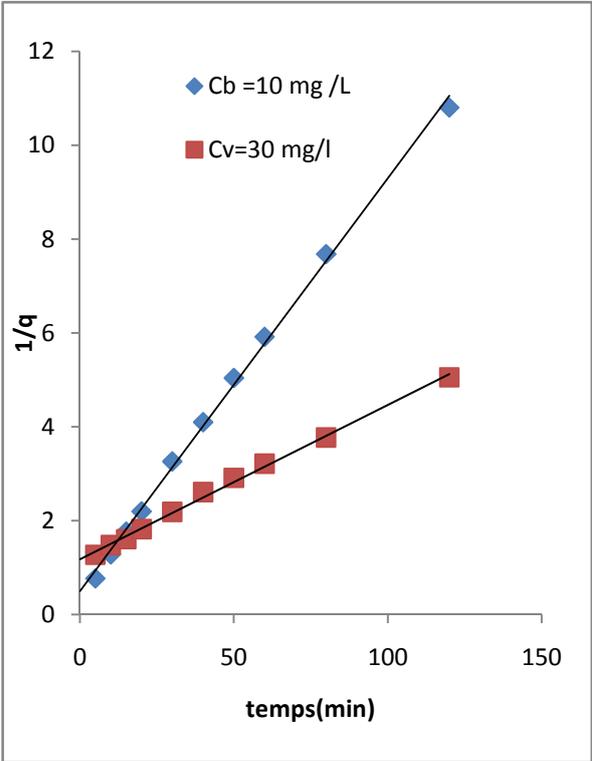
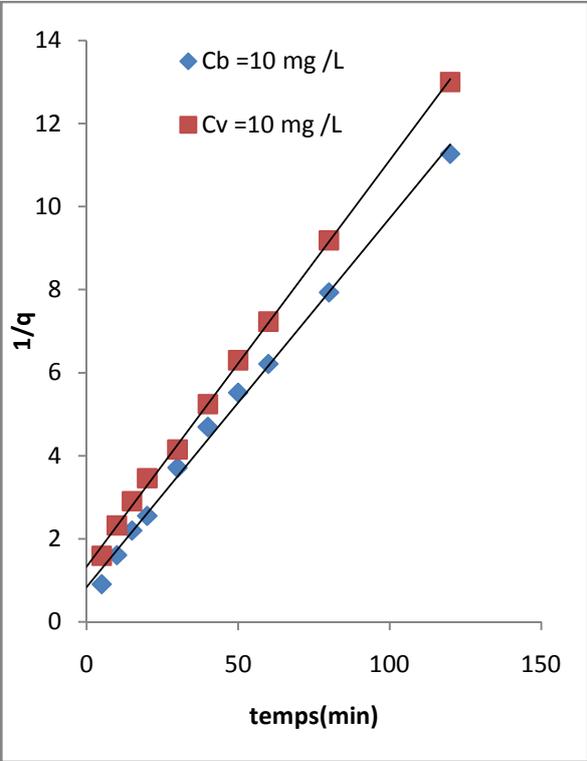


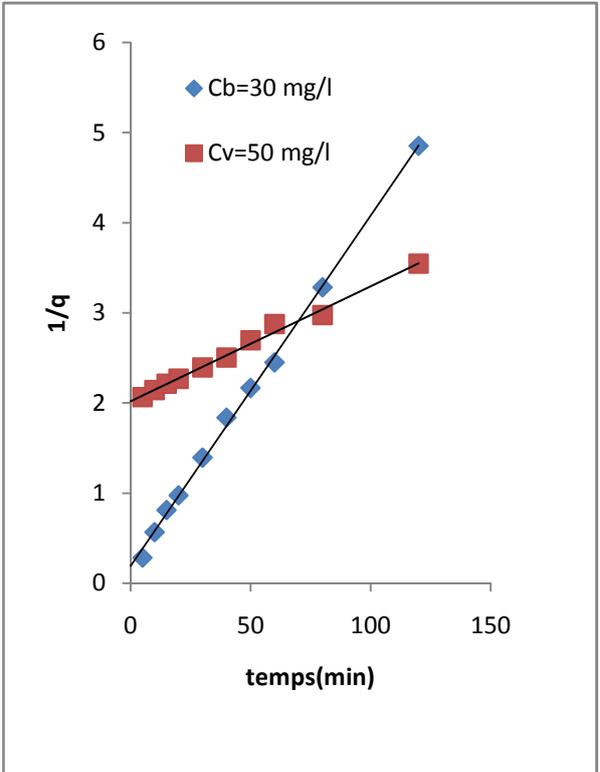
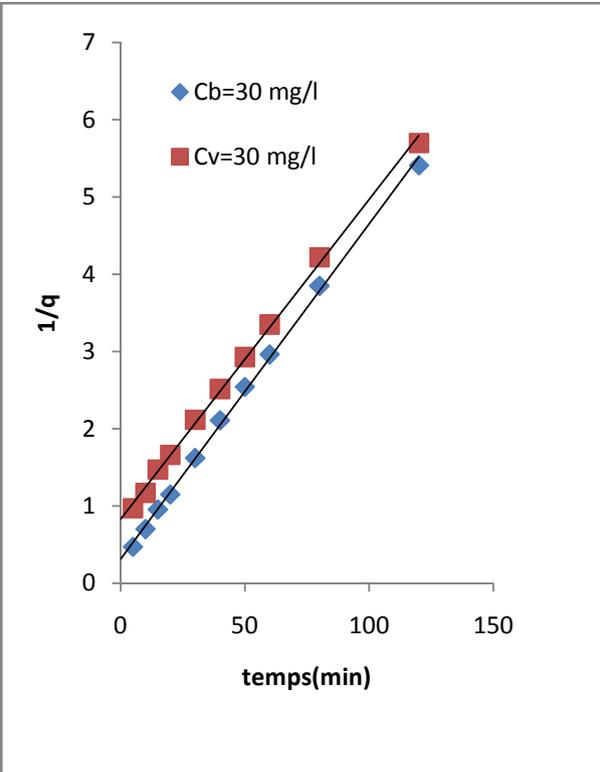
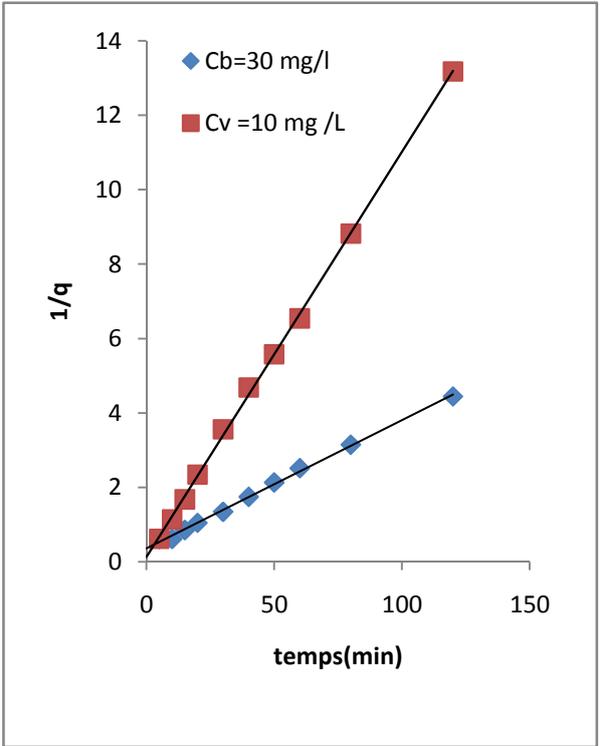
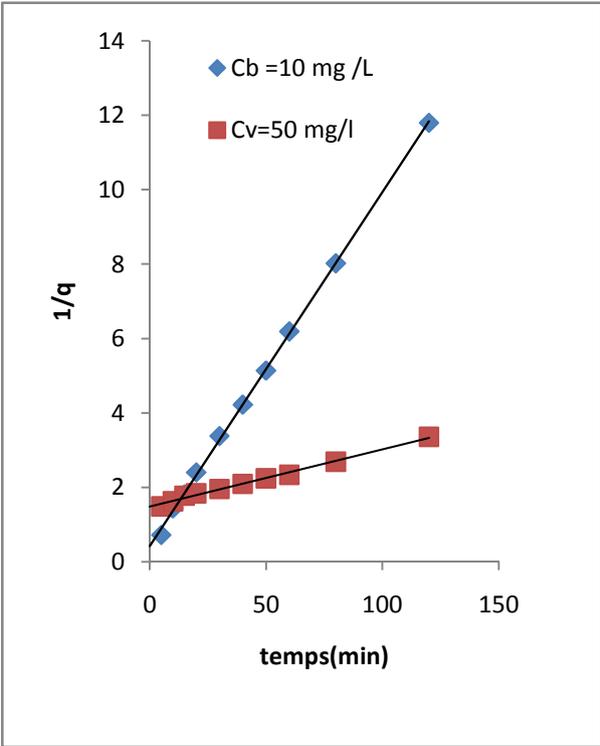


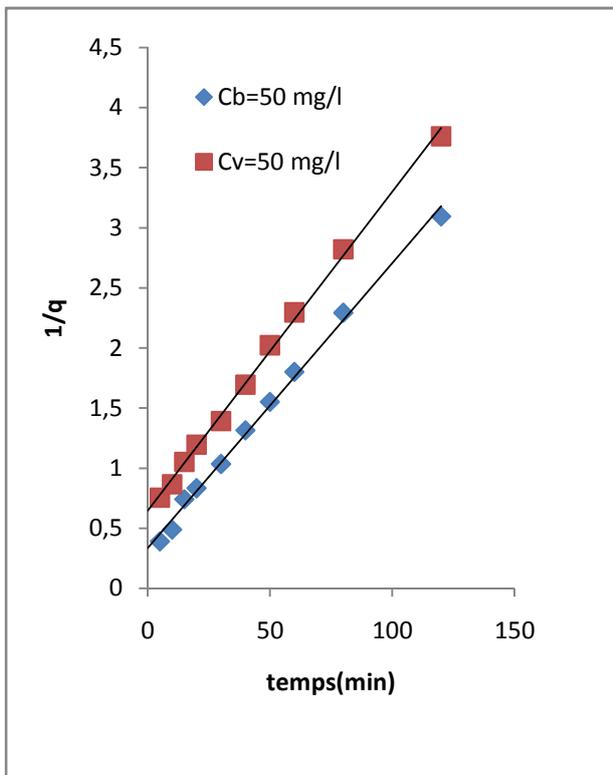
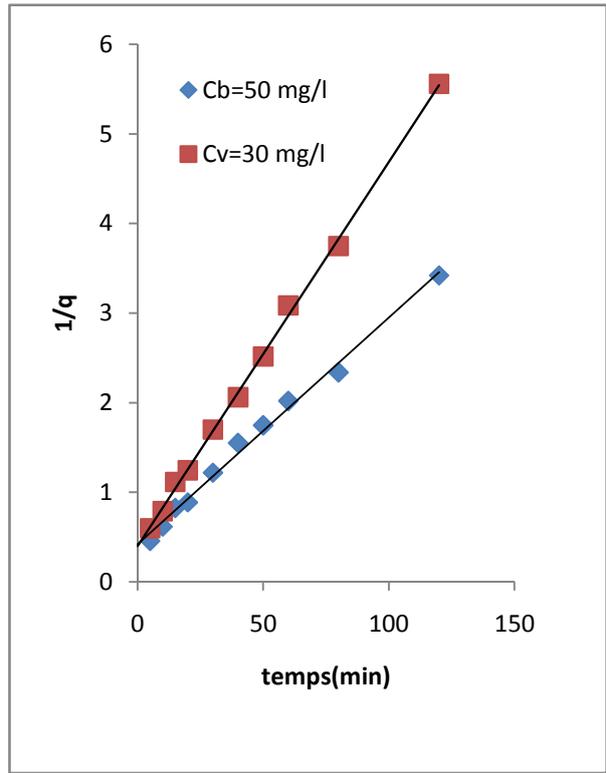
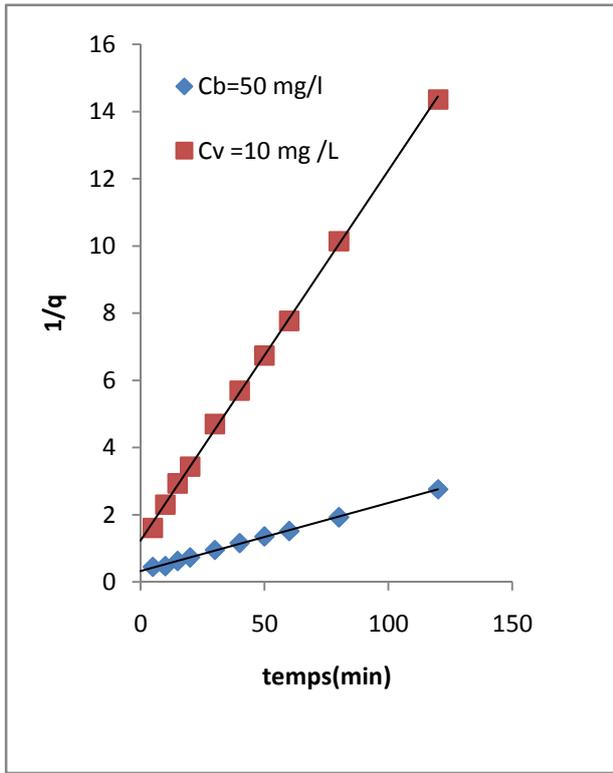


**Figure .5 :** Application du modèle pseudo-premier pour la biosorption du mélange pour différentes concentrations initiales.

**2) Modèle de Pseudo second ordre :**







**Figure .6 :** Application du modèle pseudo-second ordre pour la biosorption du mélange pour différentes concentrations initiales.