

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahleb Blida



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

**Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en
solution aqueuse, sur un bioadsorbant à base de fruit
« Ceratonia siliqua L. »**

Présenté par :

M^{elle} BELAID Khadidja

M^{elle} LARINOUNA Isra

Soutenu le : 02 Juillet 2023

Devant le jury composé de :

Promotrice :	M^{me} OUKIL S.	(MCB)
Présidente :	M^{me} ZIANE R.	(MAA)
Examineur :	Mr. BOUMESSAIDIA S.	(MCB)

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier DIEU Tout-Puissant pour le courage, la force, la volonté et surtout la patience qu'Il nous a donné afin de mener à terme ce modeste travail, et pour les bonnes personnes qu'Il a mis sur notre chemin.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie de l'Université Saad Dahleb Blida. Nous exprimons nos vifs remerciements à tous nos enseignants ainsi que le personnel du Département de Chimie USDB, qui se sont engagés à partager leur savoir et nous ont beaucoup aidé durant notre cursus.

Nous présentons nos remerciements, respect et gratitude particulièrement à notre chère directrice de mémoire M^{me}. Oukil S de nous avoir fait bénéficier de son savoir et son expérience, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordées en nous proposant ce sujet. Nous la remercions également pour son exigence d'excellence qui nous a grandement stimulé.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury, M^{me} ZIANE R. qui nous fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, ainsi que Mr. BOUMESSAIDIA S. d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier tous nos collègues pour leurs témoignages de sympathie et pour leurs aides morales.

Nous exprimons nos remerciements à toutes les personnes de près ou de loin qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Dédicaces

Nous adressons nos sincères remerciements par un grand respect et gratitude à nos très chers parents qui sont la lumière de notre vie, qui ont tant souffert et se sont sacrifiés pour qu'on soit heureux, pour leurs conseils, leur affection et leurs encouragements.

Et nous dédions ce travail à ...

Nos frères et sœurs qui ont été toujours à nos côtés et nous ont soutenu affectivement tout le long de notre parcours.

A toute la famille « LARINOUNA » et « BELAID » et nos très chers collègues et amis pour tout ce que nous avons partagé et échangé ensemble durant toutes ces années.

A toute personne qui nous a encouragé, soutenu et contribué notre réussite de près ou de loin.



Khadidja

Isra

Sommaire

Listes des figures

Listes des tableaux

Listes des abréviations

Introduction générale

I. Chapitre 01 : Synthèse bibliographique	3
Introduction	3
I.1 Généralité sur les Colorants.....	3
I.1.1 Origine de la couleur	3
I.1.2 Nature des colorants	4
I.1.3 Classification des colorants	4
I.1.4 Utilisation et application des colorants.....	5
I.1.5 Danger des colorants	5
I.1.6 Le bleu de méthylène.....	6
I.1.7 Procédés de traitement des colorants.....	7
I.2 Généralités sur l'adsorption et les adsorbants	7
I.2.1 Définition.....	8
I.2.2 Types d'adsorption	8
I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption	8
I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption	9
I.2.5 Isothermes d'adsorption	9
I.2.6 Les modèles d'isothermes d'adsorption	10
I.2.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	12
I.2.8 Calcul des coefficients de diffusion.....	14
I.2.9 Aspects énergétiques	15
I.3 Les biosorbants.....	15
I.3.1 Définition et origine des biosorbants.....	15
I.3.2 Classification des biosorbants	16
I.3.3 Modification des biosorbants	16
I.3.4 Le caroubier.....	17
I.3.5 La caroube	17
I.3.6 Composition de la caroube	18
II. Chapitre 02 : Matériels et Méthodes	19

II.1	Introduction	19
II.2	Produits chimiques	19
II.3	Polluant modèle (adsorbat).....	19
II.4	Matériau adsorbant	20
II.4.1	Préparation de l'adsorbant.....	20
II.5	Techniques de caractérisation du biosorbant.....	21
II.5.1	Tamissage	21
II.5.2	Mesure de l'acidité	21
II.5.3	Comportement de la caroube en milieu aqueux	22
II.5.4	Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pcz}).....	22
II.5.5	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	22
II.5.6	Diffraction des rayons X (DRX)	23
II.5.7	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)	23
II.6	Mise en œuvre de l'adsorption	24
II.6.1	Préparation de la solution du BM.....	24
II.6.2	Dispositif expérimental d'adsorption	24
II.6.3	Spectrophotométrie UV-Visible.....	25
II.6.4	Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max})	26
II.6.5	Etablissement de la droite d'étalonnage	26
II.6.6	Calcul des quantités adsorbées du rendement	27
II.6.7	Conditions opératoires.....	28
III.	Chapitre 03 : Caractérisation du matériau adsorbant.....	29
III.1	Introduction	29
III.2	Contrôle de la taille des particules du bioadsorbant.....	29
III.3	Mesure de l'acidité	29
III.4	Comportement de la CS en milieux aqueux	29
III.5	Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pzc}).....	30
III.6	Diffraction des rayons X (DRX)	31
III.7	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	32
III.8	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	33
III.9	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	34
IV.	Chapitre 04: Résultats et discussions.....	35
IV.1	Paramètres d'adsorption et aspects énergétiques.....	35
IV.1.1	Introduction	35

IV.1.2	Effet du temps de contact	35
IV.1.3	Effet de la vitesse d'agitation	36
IV.1.4	Effet de la masse d'adsorbant	37
IV.1.5	Effet du pH initial de la solution	38
IV.1.6	Effet de la concentration initiale.....	39
IV.1.7	Effet de la température	40
IV.1.8	Aspects énergétiques	40
IV.2	Isothermes d'adsorption	42
IV.2.1	Isothermes simples d'adsorption	42
IV.2.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	42
IV.2.3	Comparaison de notre étude avec d'autres travaux	47
IV.3	Modèles cinétiques et mécanisme d'adsorption	48
IV.3.1	Introduction	48
IV.3.2	Modèles cinétiques	49
IV.3.3	Calcul du coefficient de diffusion	54
IV.4	Caractérisation de la caroube après adsorption du colorant BM	54
IV.4.1	Diffraction des rayons X (DRX)	54
IV.4.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	55
IV.4.3	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	56
IV.4.4	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	57
IV.5	Mécanistique d'adsorption du couple BM/CS.....	58

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1. Structure chimique du bleu de méthylène.....	6
Figure I.2. Schéma du mécanisme de transport d'un soluté au sein d'un matériau poreux....	9
Figure I.3. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	10
Figure I.4. Arbre du caroubier.....	17
Figure I.5. (a) feuilles de caroubier ; (b) Fleurs de caroubier ; (c) Gousses de caroubier ;(d) Fruits murs de caroubier.	18
Figure I.6. Structures chimiques des polyphénols identifiées dans la caroube (CL/SM) : (1), acide gallique; (2), myricétine 3-Orhamnoside; (3) quercétine p-hydroxybenzoyl 3-O- rhamnoside; (4) quercétine 3-O-rhamnoside.....	18
Figure II.1. Processus de préparation du matériau : a) Lavage, b) Séchage et c) Broyage...	20
Figure II.2. (a) Tamiseur à mouvement tridimensionnel et (b) Poudre de caroube après tamisage (\varnothing 100 μ m).....	21
Figure II.3. Spectrophotomètre Infrarouge.....	22
Figure II.4. Diffractomètre des rayons X.....	23
Figure II.5. Appareil MEB couplé avec la spectroscopie EDX.....	24
Figure II.6. À gauche : Dispositif expérimental de l'adsorption du BM sur la caroube. À droite : Dégradation de la solution de BM avant et après adsorption.....	25
Figure II.7. Spectre d'adsorption UV-visible du BM.....	26
Figure II.8. Série de solutions filles et solution mère du BM (50 0,5 mg/L).....	27
Figure II.9. Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse.....	27
Figure III.1. Évolution du pH d'une suspension de la CS dans l'eau distillée.....	30
Figure III.2. Points isoélectriques de la caroube CS.....	31
Figure III.3. Diffractogramme des rayons X de la CS.....	31
Figure III.4. Spectre IRTF de la CS (<i>Ceratonia siliqua</i> L).....	33

Figure III.5. Micrographes MEB de la CS.....	33
Figure III.6. Spectre EDX de la CS avant adsorption de BM.....	34
Figure IV.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, vit = 250 tr/min, $C_{BM} = 50$ mg/L, $pH_i = 5,69$, $T = 25$ °C, $t = 230$ min).....	35
Figure IV.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM de la CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, pH_i naturel = 5,69, $T = 25$ °C et $t_{eq} = 160$ min)	36
Figure IV.3. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM par CS ($V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, vit = 250 tr/min, pH_i naturel = 5,69, $T = 25$ °C et $t_{eq} = 160$ min).....	37
Figure IV.4. Effet du pH initial sur la quantité du BM adsorbée par CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, vit = 250 tr/min, $T = 25$ °C et $t_{eq} = 160$ min)	38
Figure IV.5. Effet de la concentration initiale sur la quantité de BM adsorbée par CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, vit = 250 tr/min, $pH_{opt} = 9$, $T = 25$ °C et $t = 240$ min)	39
Figure IV.6. Effet de la température sur l'adsorption du BM par la CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, vit = 250 tr/min, pH_i naturel = 5,69 et $t_{eq} = 160$ min).....	40
Figure IV.7. Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la CS.....	41
Figure IV.8. Isotherme simple d'adsorption du BM sur la CS.....	42
Figure IV.9. RNL des différentes isothermes d'adsorption à deux paramètres.....	44
Figure IV.10. RNL des différentes isothermes d'adsorption à trois paramètres du colorant BM sur la CS à 25 °C.....	44
Figure IV.11. RL des isothermes d'adsorption du colorant BM sur la CS à 25 °C, (A) Langmuir, (B) Freundlich et (C) Temkin.....	45
Figure IV.12. Évolution du facteur de séparation R_L en fonction de C_0	47
Figure IV.13. RNL des modèles la cinétique d'adsorption de BM sur CS à 25°C et $pH_{naturel}$	49
Figure IV.14. RL des modèles la cinétique d'adsorption de BM sur CS à 25°C et $pH_{naturel}$ (A).....	50

Figure IV.15. Modèle de diffusion intra-particulaire avec des multi-linéarités pour l'adsorption du colorant BM sur CS.....	52
Figure IV.16. Modèle cinétique de Boyd pour l'adsorption du colorant BM sur CS à 25°C et pH naturel.....	54
Figure IV.17. Diffractogramme des rayons X de la CS avant et après adsorption.....	55
Figure IV.18. Spectres IRTF de la CS avant (a) et après adsorption (b).....	55
Figure IV.19. Micrographes MEB de la CS après adsorption du BM.....	56
Figure IV.20. Spectre EDX de CS après adsorption du BM.....	57

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	2
Tableau I.2. Classification chimique et tinctoriale des colorants.....	3
Tableau I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	9
Tableau II.1. Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	19
Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques du BM.....	20
Tableau II.3. Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.....	27
Tableau II.4. Conditions opératoires des adsorptions réalisées en batch.....	28
Tableau III.1. Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments C, O, K, Al et N dans la CS.....	34
Tableau IV.1. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la CS.....	41
Tableau IV.2. Paramètres des modèles d'isothermes appliqués en RL et RNL, aux équilibres d'adsorption du BM sur la CS.....	46
Tableau IV.3. Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du BM sur quelques adsorbants à température ambiante.....	48
Tableau IV.4. Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique d'adsorption de BM sur CS à 25°C et pH _{naturel}	51
Tableau IV.5. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire avec des segments.....	53
Tableau IV.6. Estimation du Coefficient de diffusion pour l'adsorption du BM	54
Tableau IV.7. Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments de la CS après adsorption.....	57

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

BM : Bleu de Méthylène

CC : caroube cultivée

CS : caroube sauvage

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

PPO : Pseudo Premier Ordre

PSO : Pseudo Second Ordre

R^2 : coefficient de corrélation

RL : Régression linéaire

RNL : Régression non linéaire

pH : potentiel d'Hydrogène

pH_{pcz} : pH du point de charge zéro

UV : Ultra-Violet

λ_{max} : longueur d'onde maximale

Résumé

Dans la présente étude, les fruits de *Ceratonia siliqua* L. (caroubes) ont été utilisés comme biosorbants de rechange à faible coût pour éliminer un colorant cationique, le bleu de méthylène (BM) en milieu aqueux, par adsorption. Les expériences se sont déroulées en mode batch. La caroube non modifiée (CS) a été caractérisée avant et après adsorption par IRTF, DRX et MEB/EDX. Les effets de différents paramètres physico-chimiques ont été déterminés pour l'optimisation de l'adsorption : temps de contact, vitesse d'agitation, masse d'adsorbant, pH initial, concentration initiale et température. Les essais ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 160 minutes avec une capacité ultime d'adsorption a été évaluée à 42.39 mg/g. L'adsorption du BM sur CS est meilleure en milieu basique à $\text{pH} = 9 > \text{pH}_{\text{pcz}} (6)$ à température ambiante. Le processus d'adsorption est décrit parfaitement par une cinétique du pseudo-second-ordre. L'étude de l'isotherme montre que le modèle de Sips décrit le mieux l'adsorption du BM sur la CS. La capacité maximale d'adsorption déterminée est d'environ 146 mg/g. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbat étudié indiquent que le processus d'adsorption est physique, spontané et endothermique.

Mots clés : *Ceratonia siliqua* L, Bleu de Méthylène, adsorption, bioadsorbant.

ABSTRACT

In the present study, the fruits of *Ceratonia siliqua* L. (locust beans) were used as low-cost alternative biosorbents to remove a cationic dye, methylene blue (MB) in aqueous medium, by adsorption. The experiments were carried out in batch mode. Unmodified carob (CS) was characterized before and after adsorption by IRTF, DRX and SEM/EDX. The effects of different physico-chemical parameters were determined for adsorption optimization: contact time, stirring speed, adsorbent mass, initial pH, initial concentration and temperature. Tests have shown that equilibrium is established after 160 minutes with an ultimate adsorption capacity was evaluated at 42.39 mg/g. The adsorption of BM on CS is better in a basic medium at $\text{pH} = 9 > \text{pH}_{\text{pcz}} (6)$ at room temperature. The adsorption process is perfectly described by pseudo-second-order kinetics. The study of the isotherm shows that the Sips model best describes the adsorption of BM on CS. The maximum adsorption capacity determined is approximately 146 mg/g. The thermodynamic parameters relating to the adsorbent/adsorbate system studied indicate that the adsorption process is physical, spontaneous and endothermic.

في هذه الدراسة، تم استخدام ثمار (الخروب) كمواد بديلة منخفضة التكلفة لإزالة صبغة كاتيونية، أزرق الميثيلين في الوسائط المائية، عن طريق الامتزاز. تم إجراء التجارب في وضع الدفعة. تم وصف الخروب غير المعدل قبل و الامتزاز من قبل اشعة فوريير تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح \مطيافية ت الأشعة السينية. تم تحديد تأثيرات مختلف المعلمات الفيزيائية الكيميائية لتحسين الامتزاز: وقت الامتزاز، والكتلة الامتزازية، والأس الهيدروجيني الأولي، والتركيز الأولي ودرجة الحرارة. أظهرت التوازن تم تحديده بعد 160 دقيقة وقدرت سعة الامتزاز النهائية بـ 42.39 ملغم/غرام. امتزاز أزرق الميثيلين إلى في درجة حرارة الغرفة. يتم وصف عملية الامتزاز بشكل مثالي من خلال حركية م $pH = 9$ الخروب هو الأفضل عند الدرجة الثانية الزائفة. تظهر دراسة تساوي الحرارة أن نموذج (سيبيس) يصف بشكل أفضل امتزاز أزرق الميثيلين على 146 ملغم/غرام تقريبا. تشير البارامترات الديناميكية الحرارية لنظام الامتزاز/الامتزاز الذي تمت دراسته إلى أن عملية الامتزاز فيزيائية وعفوية وداخلية الحرارة

Introduction générale

Introduction générale

La pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants et en matières toxiques dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables en raison de la complexité de leur structure chimique due principalement à la présence de cycles aromatiques. Par conséquent, le développement de techniques plus efficaces et plus spécifiques est impératif.

Le procédé d'adsorption de part sa simplicité, son efficacité et son coût relativement faible, a retenu notre attention comme solution envisageable à la problématique exposée dans ce manuscrit. Néanmoins, la rentabilité de ce procédé est très dépendante de l'adsorbant utilisé. La littérature rapporte plusieurs matériaux de différentes natures utilisés comme adsorbants de colorant organique. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont tournés vers les matériaux naturels afin de les utiliser en qualité d'adsorbants (brut ou modifié), en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. La caroube fait partie de ces adsorbants dit de biomasse l'émergence est très récente dans le domaine de la recherche et dont le potentiel ouvre un volet d'investigation intéressant et prometteur.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur un matériau à base de fruit de *Ceratonia siliqua* L (caroube) de la région de Béjaïa. Ainsi, l'objectif visé est lié à trois aspects : environnement, valorisation et investigations mécanistiques des phénomènes régissant la fixation des molécules de colorant bleu de méthylène sur la surface de ce type de matériau.

La progression de cette étude s'étale sur quatre chapitres :

Introduction générale

- Le premier chapitre est consacré pour l'étude bibliographique sur les colorants, le phénomène d'adsorption et les matériaux adsorbants.
- Dans le deuxième chapitre, nous exposons la procédure expérimentale suivie qui rassemble tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.
- Le troisième chapitre est dédié pour la caractérisation de notre matériau adsorbant.
- Le quatrième chapitre présente les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion. Ce chapitre est scindé en trois parties. Dans la première partie l'effet de certains paramètres importants influençant l'élimination du polluant et l'aspect énergétique seront présentés. Afin de sélectionner le modèle optimal, une attention particulière a été portée sur les formes RL, RNL et sur le calcul des fonctions d'erreurs (²) pour la modélisation des données expérimentales d'adsorption. L'étude des isothermes d'adsorption fera l'objet de la partie suivante. Dans la dernière partie de ce chapitre, l'accent sera porté sur les modèles cinétiques ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I. Chapitre 01 : Synthèse bibliographique

Introduction

Ce chapitre aborde dans un premier temps, des données bibliographiques sur les colorants et leur impact sur la santé et l'environnement. Dans un second temps, les techniques de dépollution des effluents liquides les plus répandues sont évoquées et l'accent est mis sur la technique d'adsorption. Enfin, la dernière partie s'articule autour des bioadsorbants.

I.1 Généralité sur les Colorants

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les textiles, le papier, le cuir et dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Ils sont pour la plupart toxiques et persistants dans l'environnement.

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression [1].

I.1.1 Origine de la couleur

En 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur).

Les matières colorantes sont donc, un assemblage de groupes chromophores (porteurs de doubles liaisons). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée par absorption sur un corps, ou par transmission ou diffusion [2], la molécule colorante étant le chromogène.

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores) [3]. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente). Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. L'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome [4] (voir tableau ci-dessous).

Synthèse Bibliographique

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [5]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-N=O$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyle ($>C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle ($-C=CH_2$) ou méthine ($>C=$)	Hydroxyle ($-OH$)
Nitro ($-NO_2$)	Alkoxy ($-OR$)
Thiocarbonyle ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.2 Nature des colorants

I.1.2.1 Colorants naturels

Seuls une douzaine de colorants naturels ont été utilisés : l'indigo (bleu), extrait de l'indigotier, de la famille des papilionacées ; la garance (alazarine, colorant rouge extrait de la racine de Rubiatinctorum) ; le campêche ; la gaude (jaune) ; la cochenille (carmin) ; les murex (coquillages dont on extrayait la pourpre) ; les boues et argiles ; l'oxyde de titane ; le carbonate de calcium ; la poudre de lapis-lazuli (bleu outremer) ; les noirs de carbone [6].

I.1.2.2 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de la composition de ces rejets rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [7].

I.1.3 Classification des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement Chromophore. Le Tableau I.2 regroupent les différentes classes chimique et tinctoriale des colorants.

Synthèse Bibliographique

Tableau I.2 : classification chimique et tinctoriale des colorants [8]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthropiques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve et à mordants
Les colorants phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés, réactifs

I.1.4 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [9] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ; de décoration ; de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ... ;
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments) matériaux de construction, céramiques;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.1.5 Danger des colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Ces substances contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Les phénomènes induits par les rejets textiles sont : les dangers directs et les dangers à long terme.

I.1.5.1 Les dangers directs

- **Eutrophisation** : Correspond à un phénomène de dégradation d'un environnement aquatique. Celle-ci est généralement provoquée par une augmentation des substances nutritives présentes, telles que l'azote apporté par les cultures agricoles et la pollution automobile.

Synthèse Bibliographique

- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [10].
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales [11].

I.1.5.2 Les dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [12].
- **Bio-accumulation** : est l'absorption de substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes. Dans le cas de substances toxiques, même rares dans l'environnement, ce phénomène peut provoquer l'atteinte de seuils toxiques et engendrer des pathologies.
- **Sous-produits de chloration (SPD)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

I.1.6 Le bleu de méthylène

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM) comme polluant organique. Ce colorant d'indice CI 52015 appartient au groupe des thiazines et à la grande famille des colorants cationiques [13]. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydrate, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant est le trihydraté. Ce composé possède une couleur bleue lorsqu'il est sous sa forme oxydée et il est incolore lorsqu'il est sous sa forme réduite. Dans ce cas, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, suite à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [14]. En présence d'eau distillée, la molécule du bleu de méthylène est sous sa forme oxydée et donc chargée positivement.

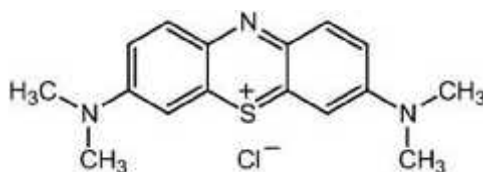


Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène

Synthèse Bibliographique

Le bleu de méthylène est utilisé dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants (textile, bois et papier...). La nocivité du bleu de méthylène sur les organismes vivants et les eaux est largement connue.

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [15], si la dose totale administrée n'excède pas 7 mg/kg. Si la dose est plus élevée, il a un effet nocif sur les organismes vivants [16]. Les différents dommages occasionnés peuvent être classés en trois catégories :

- Exposition externe : Irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux [17].
- Inhalation : Troubles respiratoires [16] et augmentation de la fréquence cardiaque [18].
- Ingestion : Irritation de l'appareil gastro-intestinal [19], nausée, transpiration prodigue, confusion mentale, cyanose et nécrose des tissus humains [20].

I.1.7 Procédés de traitement des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des 20 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 sont :

- Méthodes chimiques : Procédés d'oxydation classique et procédés d'oxydation avancée.
- Méthodes biologiques : Traitement aérobie et Traitement anaérobie.
- Méthodes physiques : Coagulation et floculation, filtration membranaire et adsorption.

Dans ce qui suit, nous allons approfondir cette dernière technique puisqu'elle fait l'objet de cette étude.

I.2 Généralités sur l'adsorption et les adsorbants

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation et de purification des gaz et des liquides les plus importantes. Elle est largement utilisée dans des domaines très variés, tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement où elle est bien adaptée pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques.

Synthèse Bibliographique

I.2.1 Définition

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption est un processus généralement réversible. Le phénomène inverse appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme d'adsorption [21].

I.2.2 Types d'adsorption

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

I.2.2.1 Physisorption

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant [22]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, l'énergie mise en jeu par ces forces est faible et elle de l'ordre de 1 à 10 kcal/mole.

I.2.2.2 Chimisorption

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge [22]. Ce processus est sélectif comme l'est une réaction chimique essentiellement irréversible et lente, A ce type de liaison correspond une chaleur d'adsorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de la physisorption [23].

I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [24]

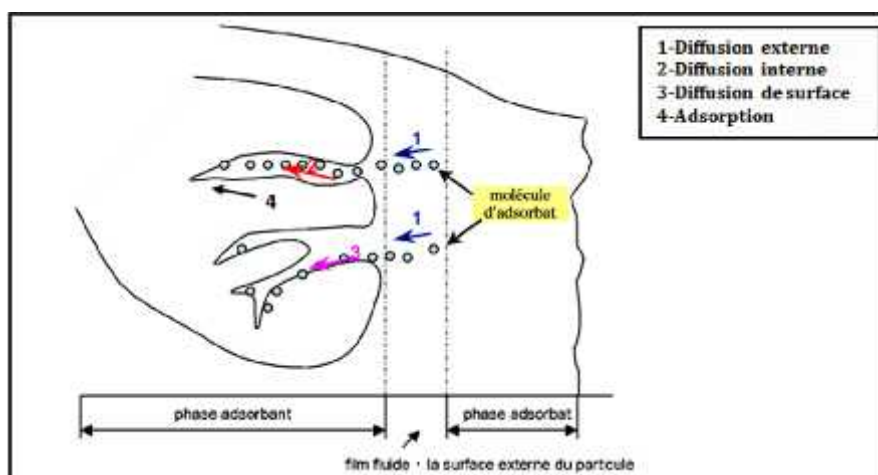


Figure I.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un soluté au sein d'un matériau poreux.

I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption est affecté par de nombreux facteurs liés à l'adsorbant et à, l'adsorbat [21].

Tableau I.3 : Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.

Facteurs liés à l'adsorbant	Facteurs liés à l'adsorbat	Facteurs liés aux conditions opératoires
<ul style="list-style-type: none"> • La nature des groupements fonctionnels. • La surface spécifique. • La distribution des diamètres des pores. • la masse de l'adsorbant. 	<ul style="list-style-type: none"> • La solubilité : elle joue un rôle important lors de son adsorption [26]. Plus la solubilité est grande, plus l'adsorption est faible. • La polarité. • La taille des particules. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le pH. • La température du milieu. • La vitesse d'agitation du milieu réactionnel. • Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.2.5 Isothermes d'adsorption

S'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées à la surface et celles restées libres dans la phase liquide (C_e), pour une température donnée. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [26]. Giles et Smith ont répertorié quatre types d'isothermes

Synthèse Bibliographique

dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type C, S, L et H sont présentées par la Figure I.3.

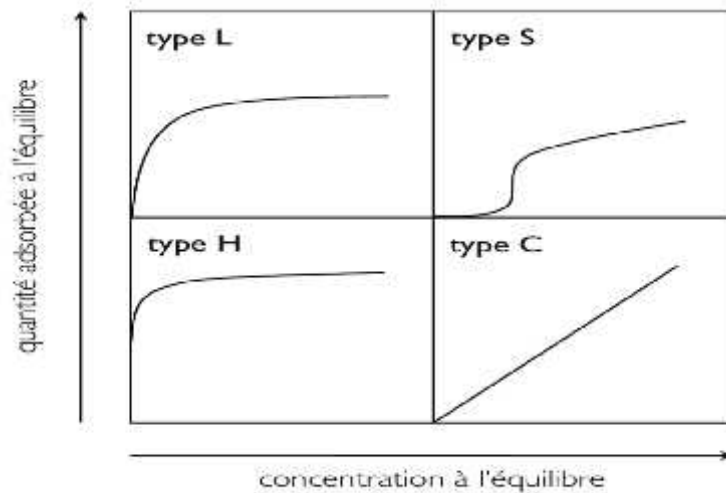


Figure I.3 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

Type S : correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.

Type L : forme correspondant à l'isotherme de Langmuir. L'allure de la courbe suggère une saturation progressive, ce qui indique une diminution des sites libres de l'adsorbant au cours de l'adsorption.

Type H : correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration est faible.

Type C : correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.

Les modèles d'isotherme utilisés sont présentés succinctement ci-dessous avec leurs équations respectives. Ces dernières sont des extrapolations aux systèmes liquide-solide, puisque chaque isotherme est initialement conçue pour un système gaz-solide.

I.2.6 Les modèles d'isothermes d'adsorption

- **Le modèle de Langmuir**

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, [27] les principales hypothèses du modèle sont l'adsorption en monocouche et l'homogénéité des sites d'adsorption. Le modèle s'est ensuite trouvé l'application probablement la plus répandue, y compris pour des systèmes liquide-solide, pour lesquels l'équation du modèle est [28] :

Synthèse Bibliographique

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (\text{Eq I.1})$$

Avec, Q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;
 Q_{\max} : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ; C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) et K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

Sa maniabilité dans une utilisation en R L ; parmi 4 formes linéaires disponibles la plus couramment utilisée est :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m * K_L} + \frac{1}{Q_m} * C_e \quad (\text{Eq I.2})$$

- **Le modèle de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, Il repose sur les hypothèses suivantes [28]:

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich utilisé pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{Eq I.3})$$

Avec, K_F : Constante de Freundlich ;

$1/n$: Constante caractéristique du couple (adsorbat/adsorbant). La formule linéaire de cette équation est :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq I.4})$$

D'après R.E Treybal [29] si :

- $1/n$ est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- $1/n$ est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- $1/n$ est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

- **Le modèle de Temkin**

La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante [30] :

$$Q_e = \frac{R}{b_T} * \ln (K_T * C_e) = B * \ln (K_T * C_e) \quad (\text{Eq I.5})$$

Avec, R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K) ; T : température absolue (K) ; b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg) ; K_T : constante d'équilibre (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est :

$$Q_e = B \ln C_e + B \ln (K_T * C_e) \quad (\text{Eq I.6})$$

Synthèse Bibliographique

- **Modèle de Sips (Langmuir-Freundlich)**

Sips (1948) a établi l'isotherme à trois paramètres, qui porte son nom et dont l'équation est [31] :

$$Q_e = \frac{Q_m * K * C_e^n}{1 + K * C_e^n} \quad (\text{Eq I.7})$$

D'une part cette isotherme prédit une valeur, au même titre que l'isotherme de Langmuir mais d'autre part, elle ne se réduit pas à l'équation de Henry (à faibles concentrations), au même titre que l'isotherme de Freundlich : ce caractère hybride lui vaut sa seconde désignation par "Langmuir-Freundlich".

Avec, K_s : La constante d'équilibre de sips (L/g) ; n_s : Le facteur d'hétérogénéité de Sips.

- **Modèle de Redlich-Peterson**

Dans la publication initiale de Redlich et Peterson (1959), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide selon Hinz (2001) et Limousin et al. (2007), (Almardini, 2008) est de la forme [32]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{A_R * C_e}{1 + K_R * C_e^n} \quad (\text{EqI.8})$$

Avec, A_{RP} : la constante de Redlich Peterson (L/g) ; K_{RP} : la constante de Redlich Peterson (mg/L) ; n_{RP} : l'indicateur de l'intensité d'adsorption (constante de Freundlich) compris entre 0 et 1.

- **Modèle de Toth**

Toth (1981) a proposé ce modèle qui porte son nom en 1962, puis a proposé en 1981 un second modèle dont l'équation peut englober toutes les isothermes connues, il désigne son dernier modèle par "General Isotherm Equation (GIE)" (Toth, 1981). Ce modèle est une adaptation du modèle de Langmuir : l'introduction d'un paramètre supplémentaire rend compte de l'hétérogénéité de l'adsorbant (Whittaker, 2015). Le modèle prédit la capacité maximale, son équation est [33] :

$$Q_e = \frac{Q_m * C_e}{(1 + (K_T * C_e)^n)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{Eq I.9})$$

I.2.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature. Dans le présent travail six modèles cinétiques ont retenus notre attention pour l'étude du comportement cinétique du BM à la surface de la caroube.

- **Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)**

L'expression est donnée par Lagergren [34,35] :

Synthèse Bibliographique

$$\frac{d}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq I.10})$$

Avec, k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre ; Q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g). La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{Eq I.11})$$

On trace $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et Q_e . Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

- **Modèle du pseudo-second ordre (PSO)**

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante [34, 35] :

$$\frac{d}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq I.12})$$

k_2 : constante de vitesse d'une cinétique de second ordre.

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq I.13})$$

$h = k_2 Q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g.min). On trace $t/Q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et Q_e . Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

- **Modèle d'Elovich**

Le modèle d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour le système adsorbat-adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation suivante [31] :

$$\frac{d}{dt} = \alpha (-\beta Q_t) \quad (\text{Eq I.14})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $t \gg 1$, $Q_t = 0$ à $t = 0$.

L'équation s'écrit comme suit :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Eq I.15})$$

Avec, α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) et β : Constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

- **Modèle de diffusion intra-particule**

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant BM on utilise l'équation de Weber et Morris [36] :

$$Q_t = k_t t^{1/2} + C \quad (\text{Eq I.16})$$

Synthèse Bibliographique

Avec, C : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante [37].

k_i : la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg/g.min}^{1/2}$).

Si on trace Q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constante k_i et l'épaisseur de la couche limite C .

- **Modèle de diffusion externe**

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression [38] :

$$-\frac{d}{dt} = k' \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (\text{Eq I.17})$$

Avec, a : aire de l'interface solide/liquide ;

V : volume de la solution ;

k' : constante de diffusion externe. La forme intégrée est :

$$\ln \frac{(C_t - C_e)}{(C_0 - C_e)} = k' \left(\frac{a}{V}\right) t + B = k' t + B \quad (\text{Eq I.18})$$

On trace $\ln \frac{(C_t - C_e)}{(C_0 - C_e)}$ en fonction de t pour déterminer le k' .

- **Modèle de Boyd**

La cinétique de Boyd peut être exprimée par l'équation ci-dessous [38]:

$$t = -0,4977 - \ln(1-F) \quad (\text{Eq I.19})$$

F : fraction du soluté adsorbé à l'instant t :

$$F = (Q_t / Q_e) \quad (\text{Eq I.20})$$

Si la courbe tracée de $t = f(F)$ est une droite qui passe par l'origine, on conclura que le processus de sorption est gouverné par la diffusion intra-particulaire et dans le cas contraire la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption.

I.2.8 Calcul des coefficients de diffusion

Coefficient de diffusion intra-particulaire

Le coefficient de diffusion D_{int} est déduit de la formule suivante :

$$t_{1/2} = \frac{0,0 R^2}{D_{\text{int}}} \quad (\text{Eq I.21})$$

Où, $t_{1/2}$: temps de demi-réaction en second ; R : rayon moyen des grains de l'adsorbant (cm).

D_{int} : le coefficient de diffusion intra-particulaire ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Le temps de demi-réaction utilisé pour le calcul du coefficient de diffusion intra-particulaire est rapporté par Dogan et al. [39] selon l'équation ci-dessous :

Synthèse Bibliographique

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Q_e} \quad (\text{Eq I.22})$$

Avec k_2 et Q_e paramètres du modèle cinétique PSO. D'autre part, la pente est déterminée par le biais du modèle cinétique de Boyd (A_β) permet également le calcul du coefficient de diffusion intra-particulaire, selon l'équation suivante :

$$A_\beta = \frac{n^2 D_{ii}}{R^2} \quad (\text{Eq I.23})$$

Coefficient de diffusion effectif

La diffusion peut être caractérisée de façon globale par un coefficient de diffusion effectif qui peut être déterminé selon l'équation [40,41] :

$$K = \frac{6Q_e}{R} \sqrt{\left(\frac{D_e}{\pi}\right)} \quad (\text{Eq I.24})$$

Avec, D_{eff} : coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) et k_i : la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$).

I.2.9 Aspects énergétiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption tels que l'enthalpie libre standard (G°), la chaleur d'adsorption (H°) et l'entropie standard (S°) ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes (Romero-Gonzalez et al., 2006):

$$G^\circ = H^\circ - T S^\circ \quad (\text{Eq I.25})$$

L'enthalpie standard « H » et l'entropie standard « S » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$L \ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \quad (\text{Eq I.26})$$

Où, K_d : Le coefficient de distribution et R est la constante des gaz parfaits ($R= 8.314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le coefficient de distribution « K_d » est calculé à partir de l'équation :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq I.27})$$

I.3 Les biosorbants

I.3.1 Définition et origine des biosorbants

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le

Synthèse Bibliographique

tanin, la chitine, le chitosane. De plus, ils sont connus par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. Un sorbant est taxé de « bon marché » s'il est abondant dans la nature ou s'il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [42].

I.3.2 Classification des biosorbants

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

Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [43]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture car sont alors éliminés [44].

Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanins qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [42]. La capacité d'adsorption des écorces et des sciures de bois est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [45].

I.3.3 Modification des biosorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraînés une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

Synthèse Bibliographique

I.3.4 Le caroubier

I.3.4.1 Historique et définition

Le caroubier est un arbre apprécié depuis des milliers d'années par les habitants des pays méditerranéens pour sa chair farineuse et sucrée. Il serait originaire de la Syrie et a été cultivé par les Égyptiens qui utilisaient la farine de caroube pour rigidifier les bandelettes de leurs momies. Il fut également utilisé par les berbères du Maroc pour ses vertus médicinales : grâce à sa teneur élevée en fibres, son fruit (la caroube) était dissout dans un liquide chaud pour stopper les diarrhées.

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est un fruitier sauvage ou cultivé des régions méditerranéennes. C'est une espèce d'arbres dioïque de la famille des fabacées, Cette essence thermophile a été largement répandue par la culture et se plaît sur des pentes arides [46].



Figure I.4 : Arbre du caroubier.

I.3.4.2 Types de caroubier

On rencontre deux types de caroubier [47] :

Les caroubiers sauvages : Sont connus par leur faible teneur en pulpe et non charnues, et leur grande production de graines qui sont caractérisées par des péricarpes non charnues.

Les caroubiers cultivés : Sont caractérisés par des faibles teneurs en graines, et une production importante en pulpe charnues. Les gousses de types cultivés sont plus riches en sucre et sont largement utilisées comme matière première pour la production de sirops.

I.3.5 La caroube

Le fruit du caroubier se présente sous la forme d'une gousse pouvant atteindre 30 centimètres. La partie comestible est la graine, brune et ovale dont on tire la farine et la gomme.



Figure I.5 : (a) feuilles de caroubier ; (b) Fleurs de caroubier ; (c) Gousses de caroubier ;(d) Fruits mûrs de caroubier.

I.3.6 Composition de la caroube

Chaque caroube pèse une quinzaine de grammes et contient de la pulpe charnue constituée de 40 % de sucres (glucose et du saccharose), 35 % d'amidon, 7 % de protéines, et, dans des proportions plus faibles, des graisses, des tannins et des sels minéraux. La caroube est riche en calcium, phosphore, magnésium, silice, fer et pectine. Les propriétés épaississantes sont dues à la présence d'un sucre, le galactomannane. Certains des principaux polyphénols détectés dans la caroube ont été identifiés provisoirement [48] (Figure 1.6)

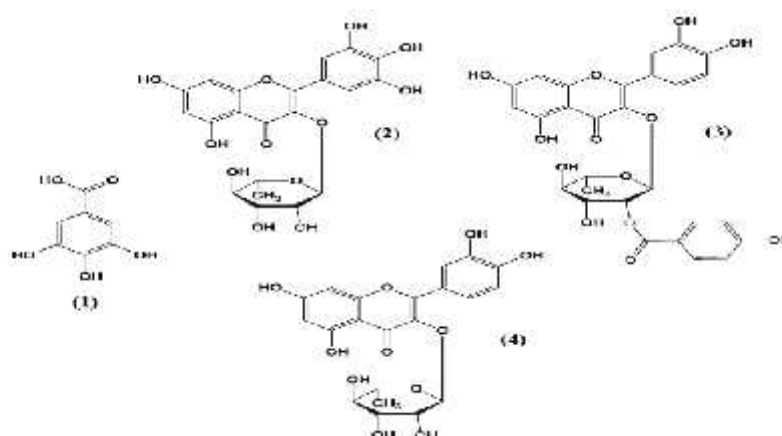


Figure I.6 : Structures chimiques des polyphénols identifiées dans la caroube (CL/SM) : (1), acide gallique; (2), myricétine 3-O-rhamnoside; (3) quercétine p-hydroxybenzoyl 3-O-rhamnoside; (4) quercétine 3-O-rhamnoside.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II. Chapitre 02 : Matériels et Méthodes

II.1 Introduction

Les points développés dans ce chapitre font le tour de la procédure expérimentale suivie pour la réalisation de notre travail, il a pour but de présenter le polluant modèle étudié, le matériau adsorbant et la méthode suivie pour sa préparation, le matériel et appareillage utilisés, le déroulement des expériences ainsi que les différentes méthodes et techniques utilisées dans cette étude pour caractériser l'adsorbant avant et après adsorption.

II.2 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentés dans le Tableau II.1. Ces produits sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable.

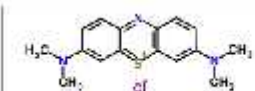
Tableau II.1. Produits chimiques utilisés dans cette étude.

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Pureté (%)</i>
<i>Bleu de méthylène</i>	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	Fluka	95
<i>Nitrates de potassium</i>	KNO_3	Sigma-Aldrich	99
<i>Acide chlorhydrique</i>	HCl	Alpha Chemika	38
<i>Soude</i>	NaOH	SPECILAB	99

II.3 Polluant modèle (adsorbat)

Le bleu de méthylène, un polluant fréquemment rencontré dans les eaux usées de l'industrie textile a été sélectionné comme modèle représentatif des polluants organiques. La toxicité de ce colorant, même à faible concentration a été discutée dans le chapitre I et sa résistance à la biodégradation représente un critère de sélection du polluant modèle. En outre, le bleu de méthylène est couramment utilisé dans le domaine de la recherche, comme modèle de contaminant organique en raison de sa stabilité structurale, sa taille moyenne, sa bonne solubilité, sa disponibilité et son prix raisonnable [49]. Le Tableau II.2, résume les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques du BM.

Formule brute	Structure	M_m (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (g.l. ⁻¹)	pH	ρ (g.cm ⁻³)	λ_{max} (nm)
C ₁₆ H ₁₅ N ₃ ClS		319.85	40	5,16	1,19	664-665

II.4 Matériau adsorbant

Le matériau utilisé dans cette étude est la caroube provenant de la région d'Ighil Ali (Béjaïa). On a sélectionné deux types de caroube sauvage et cultivée (commerciale) afin de tester leurs performances dans le domaine d'élimination d'un polluant organique en solution aqueuse. Le choix de ce biosorbant, comme adsorbant dans les travaux réalisés à l'occasion de ce mémoire, a été discuté et justifié dans l'introduction ainsi que le chapitre I.

II.4.1 Préparation de l'adsorbant

La caroube utilisée au cours de cette étude est sous forme de poudre préparée au laboratoire selon le mode opératoire suivant (voir Figure II.1) :

- Lavage : La caroube a été nettoyée à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer la poussière et les impuretés.
- Séchage : Fait à 80 °C pendant 24 h, pour avoir un matériau sec.
- Broyage : Afin d'améliorer le contact entre la surface de l'adsorbant et le colorant (BM) la caroube a été broyée à l'aide d'un hachoir électrique de cuisine.



Figure II.1. Processus de préparation du matériau : a) Lavage, b) Séchage et c) Broyage.

Matériels et Méthodes

Lors des expériences, la caroube a été utilisée sous sa forme brute, sans avoir subi de traitement préalable hormis les opérations citées précédemment. Les échantillons ainsi obtenus sont conservés dans un dessiccateur.

II.5 Techniques de caractérisation du biosorbant

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés. Une description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous ainsi que les conditions d'utilisation.

II.5.1 Tamisage

Après séchage et broyage de la caroube, la poudre obtenue a été tamisée à sec dans un agitateur à tamis vibrant Retsch (voir Figure II.2) équipé d'une batterie de tamis de taille de mailles différentes (800 μm , 630 μm , 500 μm , 400 μm , 315 μm , 250 μm , 200 μm , 160 μm , 125 μm , 100 μm). La taille des particules d'adsorbant utilisée pour les essais d'adsorption a été isolée au moyen du tamis ayant la taille des mailles la plus petite à savoir 100 μm . Seule la masse de matériau retenue sur le tamis a été considérée dans ce travail.

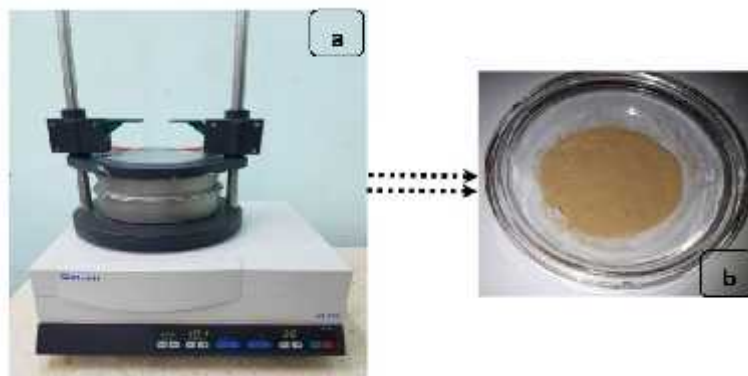


Figure II.2. (a) Tamiseur à mouvement tridimensionnel et (b) Poudre de caroube après tamisage (\varnothing 100 μm).

II.5.2 Mesure de l'acidité

Pour la mesure de l'acidité de l'adsorbant utilisé, une masse de 0,1 g de poudre de caroube a été introduite dans un volume de 10 mL d'eau distillée dans un bécher de 25 mL, le mélange a été mis sous agitation pendant 2 h à température ambiante, puis filtré à l'aide d'un papier filtre. Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

Matériels et Méthodes

II.5.3 Comportement de la caroube en milieu aqueux

Ce test nous permet de s'assurer si l'adsorbant ne libère pas des protons en solution. Pour se faire, plusieurs prises de masse 0,05 g d'adsorbants sont mises en contact avec 20 mL d'eau distillée de pH = 6,61. Les mélanges sont mis sous agitation à température ambiante. Le pH est mesuré après chaque 30 min et ce pendant une durée de trois heures.

II.5.4 Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pcz})

Nous avons utilisé la méthode décrite par Cerovic et al [50], pour déterminer le pH_{PZC} des matériaux étudiés. Cette méthode d'addition de sel a pour objet de déterminer le pH d'une phase liquide polaire, induisant une charge globale nulle de la surface du sorbant. Dans une série de flacon, le pH (2 – 11) de 20 ml de KNO_3 0,01 M est ajusté à l'aide de HCl ou NaOH (0,1 N). La lecture de pH est faite à 25 °C sur pH-mètre de marque "MARTINI instruments". Ce dernier est étalonné avant chaque mesure avec des solutions tampons. Une masse de 0,05 g d'adsorbant est ajoutée dans chaque flacon et maintenue sous agitation, pendant 24 heures ; puis les suspensions sont filtrées et le pH final (pH_f) est alors mesuré. Le pH correspondant à l'égalité entre le pH final et le pH initial, est désigné par point de charge zéro.

II.5.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique spectroscopique IR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative des matières organiques. Les spectres infrarouges de la caroube avant et après l'adsorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU FTIT-8900 ».

Les pastilles des différents échantillons ont été préparées à partir d'un mélange de Matériau KBr avec 3 mg d'un échantillon d'adsorbant puis fixées sur un porte échantillon et mises à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Les spectres IRTF sont enregistrés dans la région allant de 4000-400 cm^{-1} .



Figure II.3. Spectrophotomètre Infrarouge.

Matériels et Méthodes

II.5.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly-cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [51]. Dans notre cas cette analyse, nous permet de constater le degré de cristallinité de la caroube. Les spectres DRX de l'adsorbant avant et après adsorption ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU (voir Figure II.4) muni d'une source de rayons X au cuivre (Cu K avec $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sur un domaine angulaire compris entre $2\theta = 3^\circ - 90^\circ$ et un balayage de $0,01^\circ/\text{sec}$.

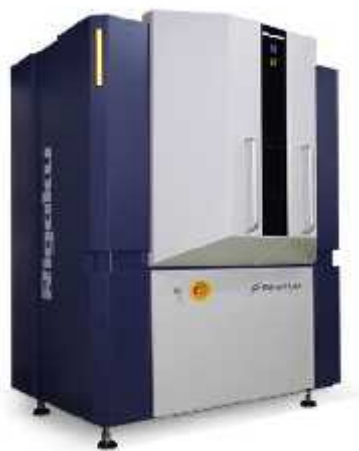


Figure II.4. Diffractomètre des rayons X.

II.5.7 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules [32].

La morphologie de surface et la microstructure de la caroube a été visualisée par un microscope électronique à balayage « QUANTA 650 » équipé d'une sonde d'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Donc, cette technique d'analyse chimique qualitative peut aussi être utilisée à des fins quantitatives.

Matériels et Méthodes

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB repose sur l'analyse et la détection des photons X émis lors de l'interaction entre les électrons et l'échantillon. Elle permet la détermination de la composition chimique de la surface de la zone de l'échantillon ciblée par le faisceau, aboutissant à une caractérisation des éléments métalliques ou minéraux en présence (Figure II.5).



Figure II.5. Appareil MEB couplé avec la spectroscopie EDX.

II.6 Mise en œuvre de l'adsorption

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination du colorant cationique BM par la caroube comme biosorbant.

II.6.1 Préparation de la solution du BM

Avant chaque expérience, une nouvelle solution de BM à 50 mg/L est préparée en solubilisant 25 mg de BM dans 0,5 litre d'eau distillée. La solution obtenue est parfaitement agitée pour garantir son homogénéisation avant son utilisation. Les solutions standard destinées à l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.6.2 Dispositif expérimental d'adsorption

L'étude de l'adsorption du BM sur notre biosorbant ainsi que l'influence des différents paramètres physicochimiques a été réalisée en système batch, en utilisant le dispositif montré sur la Figure II. 6. Les principaux avantages de l'approche en mode statique, sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de ces expériences. Les essais en batch sont réalisés dans des erlenmeyers en pyrex (100 mL) contenant les mélanges réactionnels (50 ml de solutions BM

Matériels et Méthodes

+ adsorbant). Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue (250 tr/min) pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La température du système est réglée à $T = (25^{\circ}\text{C} \pm 2)$ par bain marie. Des prélèvements de 1 mL de solution sont effectués à intervalles de temps bien définis et les surnageants sont séparés de l'adsorbant par centrifugation (Unicen 21) à 4500 tr/min pendant 5 min, afin d'éviter toute perturbation due à la présence de solide en suspension. Toutes ces expériences ont été réalisées en double voire en triple. Le suivi de l'évolution de la concentration résiduelle du BM au cours des expériences d'adsorption est fait par l'analyse spectrophotométrique dans l'UV/Visible. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.



Figure II.6. À gauche : Dispositif expérimental de l'adsorption du BM sur la caroube. À droite : Dégradation de la solution de BM avant et après adsorption.

II.6.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à envoyer un rayon lumineux d'une longueur d'onde donnée au travers d'un échantillon et de déterminer la diminution d'intensité du rayon à l'aide d'un détecteur. Cette diminution d'intensité indique que l'échantillon absorbe cette longueur d'onde. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient d'extinction est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. Les avantages de cette méthode sont sa facilité et sa rapidité d'utilisation.

Matériels et Méthodes

L'évolution de la concentration du BM est suivie par spectrophotomètre de marque « Pharmacia » modèle Novaspec II dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer-Lambert :

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

Avec : A : Absorbance ; I_0 : l'intensité du rayon incident ; I : L'intensité du rayon transmis ; ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté ; l : Épaisseur de la cellule optique et C : La concentration du polluant.

II.6.4 Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption (λ_{max})

Le spectre d'absorption en UV-Visible du BM a été obtenu par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm, d'une solution du colorant BM. La mesure de λ_{max} est faite avec une concentration de 20 mg/L en colorant préparé par dilution à partir de la solution mère. La Figure II.7 montre que le spectre d'absorption du BM présente un pic à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$, c'est donc cette longueur d'onde qui a été utilisée pour faire les mesures par la suite.

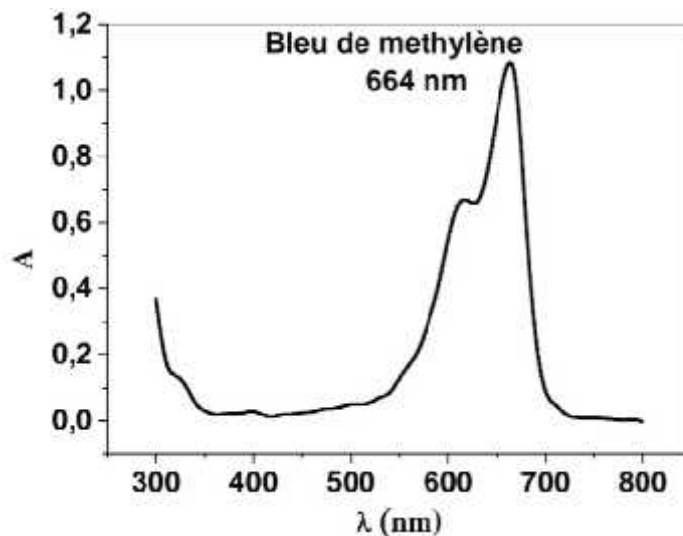


Figure II.7. Spectre d'adsorption UV-visible du BM.

II.6.5 Etablissement de la droite d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du BM a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant. Pour cela, une série de solutions ont été préparées à partir de la solution mère de concentration 50 mg/L (voir Figure II.8), nous obtenons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5

Matériels et Méthodes

mg/L). La droite d'étalonnage présentée sur la Figure II.9 montre une bonne linéarité pour des concentrations en BM comprises entre 0 et 5 mg/L.

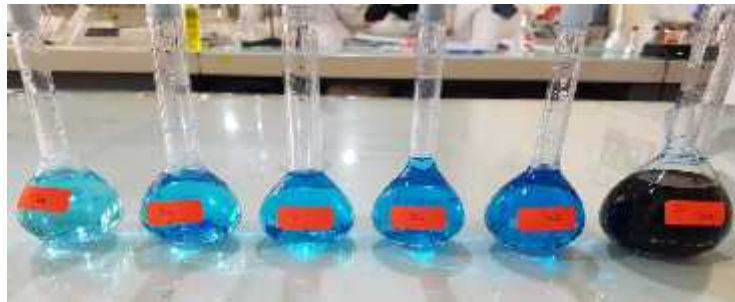


Figure II.8. Série de solutions filles et solution mère du BM (50 0,5 mg/L).

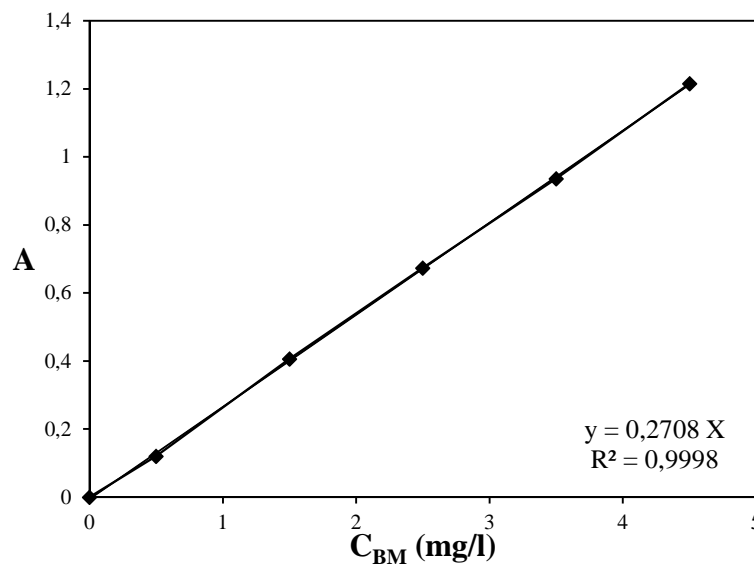


Figure II.9. Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse.

Les valeurs du coefficient d'extinction molaire () ainsi que la longueur d'onde du maximum d'adsorption (λ_{max}) sont présentées dans le Tableau II.3

Tableau II.3. Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.

Polluant	λ_{max} (nm)	(L/ mol.cm)	Domaine de concentration	Abs = .I.C
BM	664	$8,66 \cdot 10^4$	0 5 (mg/ L)	Abs = 0,2708. C _{BM}

II.6.6 Calcul des quantités adsorbées du rendement

Les quantités adsorbées de bleu de méthylène à l'instant « t » sont calculées en utilisant la formule suivante :

Matériels et Méthodes

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (II.2)$$

Avec :

Q_t : la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) à l'instant t ,

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g).

Les rendements sont déterminés par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (II.3)$$

II.6.7 Conditions opératoires

Pour l'étude cinétique ainsi que l'effet des paramètres d'adsorption, l'ensemble des conditions opératoires est récapitulé dans le Tableau II.4.

Tableau II.4. Conditions opératoires des adsorptions réalisées en batch.

Effet étudié	m (g)	C_0 (mg/L)	Durée (min)	T (°C)	pH initial
Etude cinétique	0,05	50	10 230	25	5,69 (naturel)
Vitesse d'agitation	0,05	50	Temps d'	25	5,69 (naturel)
Masse en adsorbant	0,01 0,2	50	Temps d'	25	5,69 (naturel)
pH initial	0,05	50	Temps d'	25	2 9
Concentration initiale	0,05	20 200	240	25	9 (pH > pH _{pcz})
Température	0,05	50	Temps d'	25 55	5,69

Chapitre III

Caractérisation du Matériau Adsorbant

III. Chapitre 03 : Caractérisation du matériau adsorbant

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on présente les résultats de la caractérisation de la caroube sauvage utilisée pour la réalisation de cette étude, via différentes méthodes physico-chimiques. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre parmi lesquelles, le tamisage électromagnétique pour le contrôle de la taille des particules, la pH-métrie, la méthode d'addition de sel pour la mesure du pH_{pzc} , la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR) et la microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB/EDX).

III.2 Contrôle de la taille des particules du bioadsorbant

Dans cette partie, le choix de la granulométrie des particules de caroube n'est pas aléatoire. D'après la littérature, plusieurs études rapportent l'influence de la taille des particules d'adsorbants sur la capacité d'adsorption. Il a été prouvé qu'une granulométrie faible améliore le pouvoir adsorbant [52.53]. En d'autres termes, les essais d'adsorption ont été réalisés au moyen des matériaux retenus sur le tamis 100 μm .

III.3 Mesure de l'acidité

La mesure du pH de la suspension d'adsorbant donne un $pH = 5,76$. Ce qui indique un caractère acide pour la caroube sauvage.

III.4 Comportement de la CS en milieux aqueux

La détermination quantitative des ions éventuellement relargués par la CS dans l'eau revêt une grande importance. En effet, certains ions peuvent donner lieu à des phénomènes de co-sorption quand ils se trouvent en même temps que l'adsorbat près de la surface du matériau adsorbant. La courbe ci-dessous représente la variation du pH d'une suspension de CS dans l'eau distillée en fonction du temps.

Caractérisation du matériau adsorbant

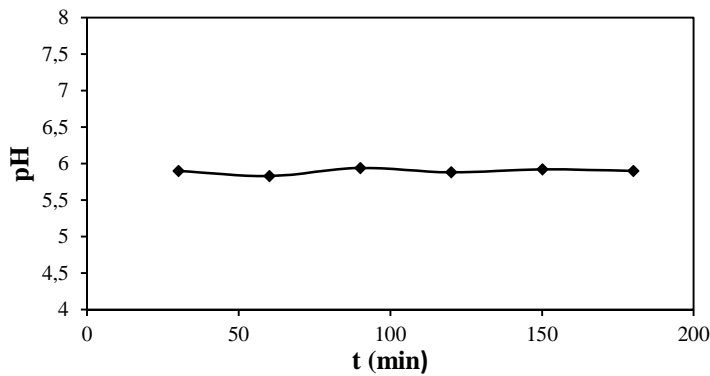


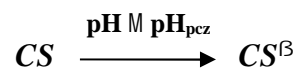
Figure III.1. Évolution du pH d'une suspension de la CS dans l'eau distillée.

La Figure III.1 montre que le pH de la suspension d'adsorbant est pratiquement constant au bout de 3 heures de contact. On peut expliquer ça par l'absence de migration des ions H^+ de la phase solide d'adsorbant vers la solution aqueuse, ce qui indique que le phénomène de co-sorption n'a pas eu lieu. Ce résultat donne une indication sur la stabilité de la caroube en milieu aqueux au cours du temps (3h).

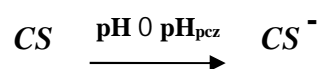
III.5 Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption. La différence entre les valeurs initiales et finales de pH (ΔpH) a été tracée en fonction du pH initial, le point d'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses, donne le pH_{pzc} (voir Figure III.2).

La surface des matériaux peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, Le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.



Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement comme le colorant cationique BM.



Caractérisation du matériau adsorbant

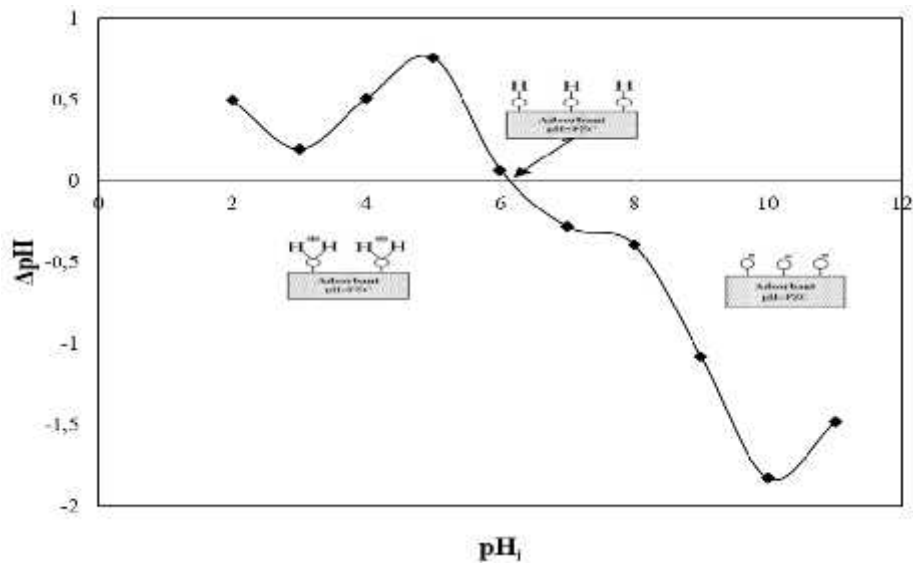


Figure III.2. Points isoélectriques de la caroube CS ($m=0,05$ g, $V=20$ ml, $vit=250$ tr/min, $[KNO_3] = 0,01$ M, $T = 21^\circ C$, $t = 24$ h).

Le pH de point de charge zéro de la caroube sauvage est égal à 6.1. En fait le pH_{PZC} de la caroube a été déterminé par plusieurs auteurs [54.55], selon différentes méthodes (addition de sel, zétamétrie..) et est généralement acide et du même ordre que la valeur obtenue dans cette étude.

III.6 Diffraction des rayons X (DRX)

En complément, la diffraction des rayons X, a été réalisée pour étudier la structure cristalline de la caroube sauvage. Le diffractogramme des rayons X du bioadsorbant est représenté par la figure ci-dessous :

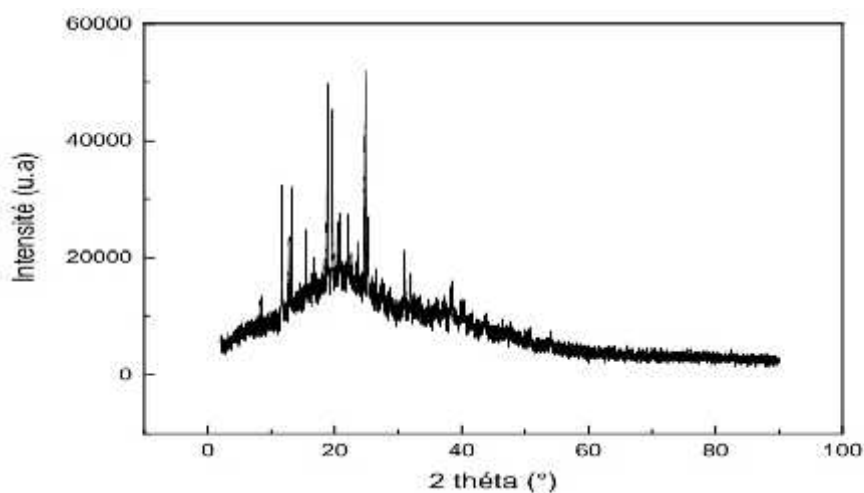


Figure III.3. Diffractogramme des rayons X de la CS.

Caractérisation du matériau adsorbant

L'examen du diffractogramme de la caroube révèle une structure amorphe du matériau et quelques pics fins, ce qui laisse supposer que cette phase est peu cristallisée. Le diffractogramme montre quatre pics fins plus ou moins intenses à 2θ : $15,81^\circ$, $20,99^\circ$, $24,94^\circ$ et $31,25^\circ$, ces pics sont caractéristiques d'une structure de cellulose [56].

III.7 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre IRTF de la caroube sauvage est illustré dans la Figure III.4. Ce spectre contient un certain nombre de pics ce qui indique la nature complexe de la CS. Les résultats montrent une large bande autour de 3381 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations d'étirement O-H présente dans la cellulose (ce qui corrobore les résultats obtenus via l'analyse DRX), le glucose, les protéines et l'eau absorbée. Le groupe observé à 2933 cm^{-1} indique la présence de C-H des groupes alcanes. Le pic à 1633 cm^{-1} suggère la vibration d'étirement C=O des groupes carboxyliques ; la bande à 1560 cm^{-1} , en plus de l'étirement vibratoire de C-O, peut également être attribuée à l'étirement N-H présent dans les protéines [57]. La bande à 1619 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation C=C [56]. La bande à 1234 et 1052 cm^{-1} est associée à l'étirement C-O dans les phénols et la bande à $862-912\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à l'étirement C=CH d'alcène. La bande à 1460 cm^{-1} est due aux vibrations squelettiques C=C dans les anneaux aromatiques [58] et le pic à $1353-1404\text{ cm}^{-1}$ suggère la vibration de déformation O-H dans le plan [59]. La bande à 1251 cm^{-1} est associée à l'étirement C-O des composés phénoliques [59], et la bande à 1068 cm^{-1} est assignée aux liaisons O-H et à l'étirement C-OH des groupes phénoliques [59]. Les résultats obtenus via cette analyse rejoignent ceux rapportés par Fernane et al. [58] et Kerzabi et al [56].

L'identification des groupes fonctionnels d'un matériau adsorbant est une étape importante, car l'adsorption peut être le résultat d'interactions électrostatiques et de la formation de complexes entre les ions de l'adsorbats (BM) et les groupes fonctionnels présents dans l'adsorbant. D'après l'analyse du spectre FTIR de la poudre de caroube, ce matériau regorge de groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, amine, carbonyle et carboxyle, qui peuvent permettre l'adsorption d'un colorant organique tel que le bleu de méthylène.

Caractérisation du matériau adsorbant

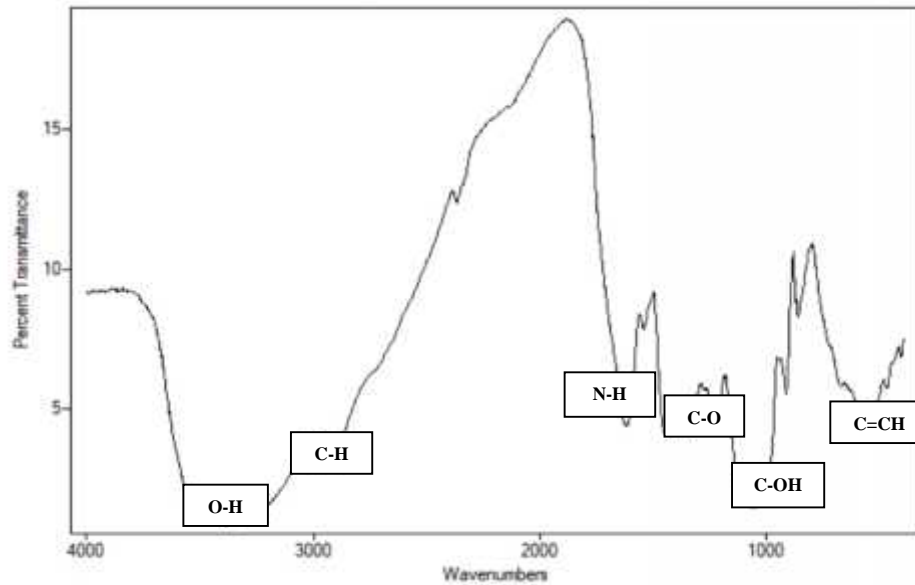


Figure III.4. Spectre IRTF de la CS (*Ceratonia siliqua L.*).

III.8 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caroube sauvage a été également examinée par microscopie électronique à balayage (Figure III.5) afin d'observer la morphologie de ce bioadsorbant. Les particules de caroube apparaissent réparties de manière homogène avec une forme irrégulière. Les surfaces externes de ce matériau présentent une morphologie de surface rugueuse, des agrégats et des reliefs de particules ainsi que de grandes cavités très irrégulières. Dans la littérature, Hema et al. [56] rapportent que ces cavités peuvent se comporter comme des macropores et augmenter les sites actifs qui vont accroître le nombre de molécules adsorbées à la surface du matériau.

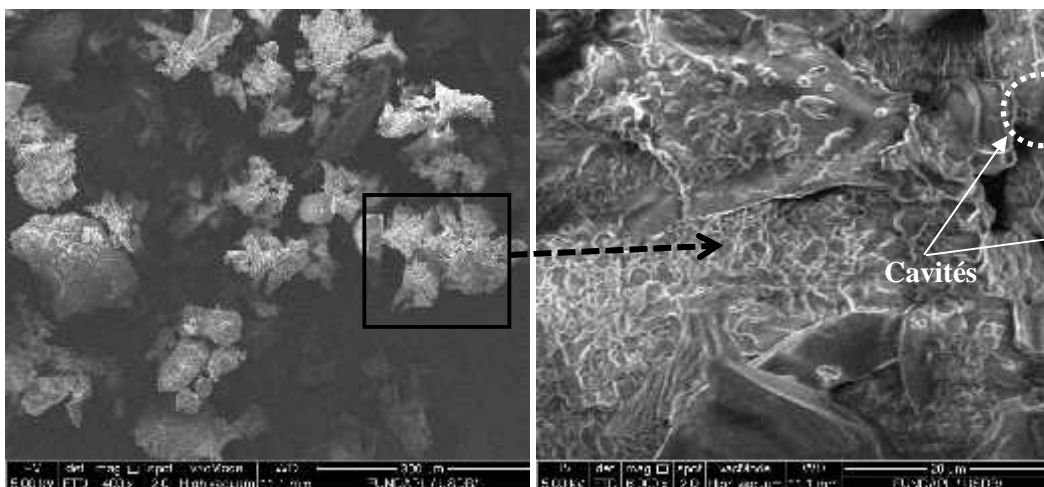


Figure III.5. Micrographes MEB de la CS.

Caractérisation du matériau adsorbant

III.9 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

En complément, La microanalyse à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée afin d'avoir une appréciation quantitative de la composition chimique élémentaire de la caroube (voir Figure III.6).

La composition élémentaire des adsorbants est regroupée dans le Tableau III.1. Comme tout biomatériau, les principaux constituants de la caroube sont le carbone, l'oxygène et l'azote.

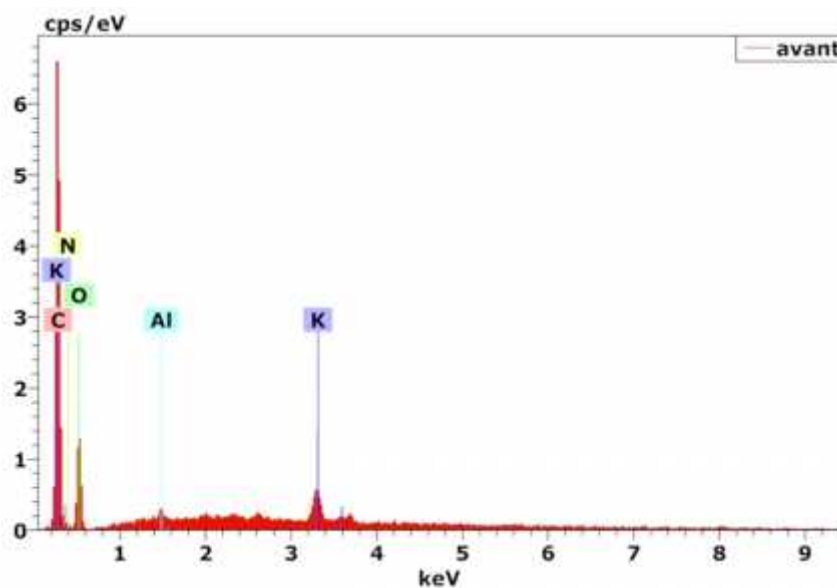


Figure III.6. Spectre EDX de la CS avant adsorption de BM

Tableau III.1. Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments C, O, K, Al et N

dans la CS.

<i>Les éléments</i>	Pourcentage atomique %
<i>Carbone</i>	65,82
<i>Oxygène</i>	26,89
<i>Azote</i>	6,24
<i>Potassium</i>	0,77
<i>Aluminium</i>	0,27

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Résultats et discussions

IV. Chapitre 04: Résultats et discussions

Partie A :

IV.1 Paramètres d'adsorption et aspects énergétiques

IV.1.1 Introduction

Dans cette partie de notre étude nous passerons en revue l'influence sur l'adsorption du BM par la caroube, de divers paramètres tels que :

- ✓ Le temps de contact de l'adsorbant avec la solution contaminée ;
- ✓ La vitesse d'agitation ;
- ✓ La dose d'adsorbant ;
- ✓ Le pH initial de la solution ;
- ✓ La concentration initiale en colorant BM ;
- ✓ La température du milieu.

Cette partie sera complétée par un examen des paramètres thermodynamiques afin de cerner l'aspect des énergies mises en jeu dans le mécanisme d'adsorption. L'étude débutera par un test préliminaire visant à sélectionner l'adsorbant le plus adéquat. Ces tests seront réalisés sur deux types de caroube : sauvage (CS) et cultivé (CC). Des expériences d'adsorption en batch sur le bioadsorbant sélectionné, permettront ensuite d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur la cinétique d'adsorption du colorant BM et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

IV.1.2 Effet du temps de contact

L'évolution de la capacité de rétention du BM sur les adsorbants CS et CC en fonction du temps est représentée sur la figure ci-dessous :

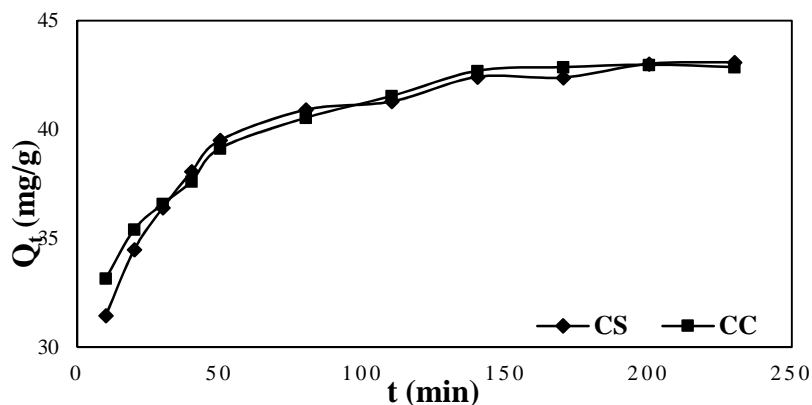


Figure IV.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, vit = 250 tr/min, $C_{BM} = 50$ mg/L, $pH_i = 5,69$, $T = 25$ °C, $t = 230$ min).

Résultats et discussions

On observe que la capacité d'adsorption augmente rapidement au cours des 60 premières minutes, ensuite elle augmente lentement jusqu'à 140 min pour la CC et 160 min pour la CS, puis elle reste quasiment constante. D'une façon générale la première étape correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre sont 42,7 mg/g et 42,39 mg/g, ce qui équivaut à un taux d'élimination de 85,4 % et 84,78 % pour CC et CS respectivement. Ainsi, on obtient des capacités d'adsorption importante pour un bioadsorbant [60], cela reflète la bonne affinité entre la caroube et le bleu de méthylène. En effet, les résultats rapportés dans la littérature différente vis-à-vis de la caroube comme bioadsorbant du BM. Bensafidine et al. [54] trouvent une quantité adsorbée aux alentours de 13 mg/g, Bounaas et al. [62] obtiennent des résultats de l'ordre de 84 mg/g. En revanche, Gezer et al. [63] ont rapporté une quantité adsorbée égale à 242 mg/g.

Étant donné que les résultats obtenus pour les bioadsorbants CC et CS sont presque similaires et du fait de la gratuité de la CS puisqu'elle est abondante dans la nature. Par conséquent, la suite de l'étude se fera avec la CS et les mesures d'équilibres seront effectuées après 160 min.

IV.1.3 Effet de la vitesse d'agitation

La figure suivante donne l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la vitesse d'agitation.

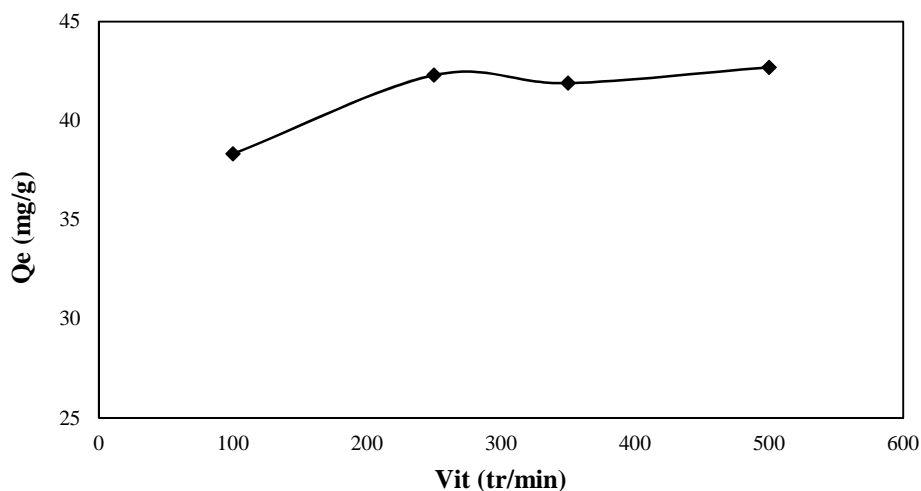


Figure IV.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du BM de la CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, pH_i naturel = 5,69, $T = 25^\circ\text{C}$ et $t_{eq} = 160$ min).

Résultats et discussions

Nous constatons que la quantité du BM adsorbée par la CS augmente de 38,33 à 43 mg/g quand la vitesse d'agitation augmente de 100 à 250 tr/min, ensuite elle se stabilise. Les essais d'adsorption se poursuivront en maintenant une vitesse d'agitation égale à 250 tr/min.

IV.1.4 Effet de la masse d'adsorbant

La figure ci-dessous montre l'influence de la masse de la CS sur la capacité d'adsorption du colorant ainsi que le rendement.

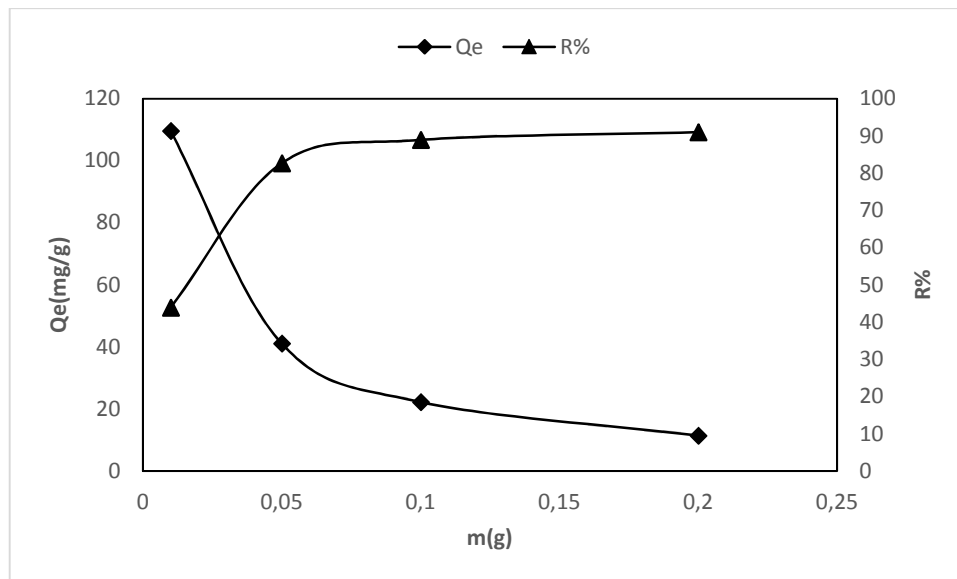


Figure IV.3. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM par CS ($V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, vit = 250 tr/min, pH naturel = 5,69, $T = 25$ °C et $t_{eq} = 160$ min).

On peut voir sur la Figure IV.3 que le taux d'élimination du BM sur la CS augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cette amélioration de rendement peut être attribuée à l'augmentation de la superficie et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption. On observe qu'une masse de 0,1 g (une dose de 2 g/L) est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de ~ 90 % sur la CS. En outre, on constate qu'au-delà de 2 g/L un palier apparaît. D'autre part, la lecture de la Figure IV.3 montre une diminution de la capacité d'adsorption lorsque la masse d'adsorbant introduite augmente, cette diminution s'explique par la réduction de la surface effective. En fait, tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption [69]. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. Par ailleurs, Van'tHoff et Andreus [64] expliquent ce phénomène par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la dose d'adsorbant augmente. Un comportement similaire est rapporté dans la littérature, pour l'effet de la dose d'adsorbant sur

Résultats et discussions

la capacité d'adsorption du colorant BM par d'autres types d'adsorbants [65-66]. Dans la suite des investigations, les expériences restantes ont été menées en gardant la même dose d'adsorbant que précédemment (1 g/L ou 0,05 g). Ce choix nous permet d'assurer à la fois, une valeur q_e et un taux de rétention appréciable (\square 83 % et \square 42 mg/g).

IV.1.5 Effet du pH initial de la solution

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du BM par la CS sont représentés sur la figure ci-après :

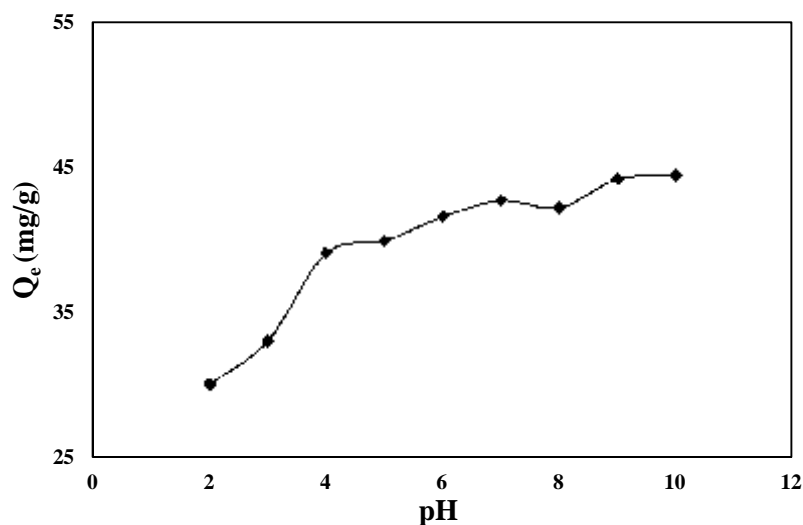


Figure IV.4. Effet du pH initial sur la quantité du BM adsorbée par CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, vit = 250 tr/min, $T = 25$ °C et $t_{eq} = 160$ min).

L'examen de la Figure IV.4 montre que le pH initial de la solution est un facteur critique affectant l'adsorption du BM sur la CS. L'augmentation de ce paramètre fait augmenter les quantités du colorant BM adsorbées jusqu'à atteindre un palier aux alentours d'un pH basique. Nous constatons d'après cette courbe que la capacité d'adsorption atteint un maximum à pH = 9 (\square 88 % et \square 45 mg/g).

Une étude des mécanismes réactionnels pouvant se produire entre l'adsorbant et l'adsorbant peut aider à une meilleure compréhension des résultats obtenus. En effet, la caractérisation de la caroube rapportée dans le chapitre III montre que ce bioadsorbant est naturellement caractérisées par une charge des groupements carboxyles et hydroxyles de surface ($-COOH$ et $-COH$) qui possèdent un caractère amphotère dépendant du pH. La réaction de déprotonation peut produire $-CO^-$ et $-COO^-$ qui vont réagir par interaction électrostatique avec BM^{β} [67-68]. À mesure que le pH de la solution augmente, le nombre de sites de surface chargés négativement sur l'adsorbant augmente, ce qui peut entraîner une

Résultats et discussions

augmentation de l'adsorption des molécules de colorant cationique en raison de l'attraction électrostatique [56].

D'autre part, l'effet du pH initial sur l'adsorption peut également être expliqué sur la base du point de charge zéro (PZC = 6.1). On constate que pour la CS, le pH optimal ($pH_{opt} = 9$) est supérieur au PZC. Pour cette valeur de pH, la surface des adsorbants est chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de $pH < PZC$, la surface des adsorbants est chargée positivement, et est donc susceptible de repousser les cations du colorant. Sur la base des résultats obtenus, le pH_{opt} a été choisi pour effectuer l'étude de l'effet de la concentration initiale de la solution BM, dont les résultats seront exploités pour établir les isothermes d'adsorption.

IV.1.6 Effet de la concentration initiale

L'étude de l'influence de la concentration initiale du BM sur le processus d'adsorption est illustrée par la figure IV.5 :

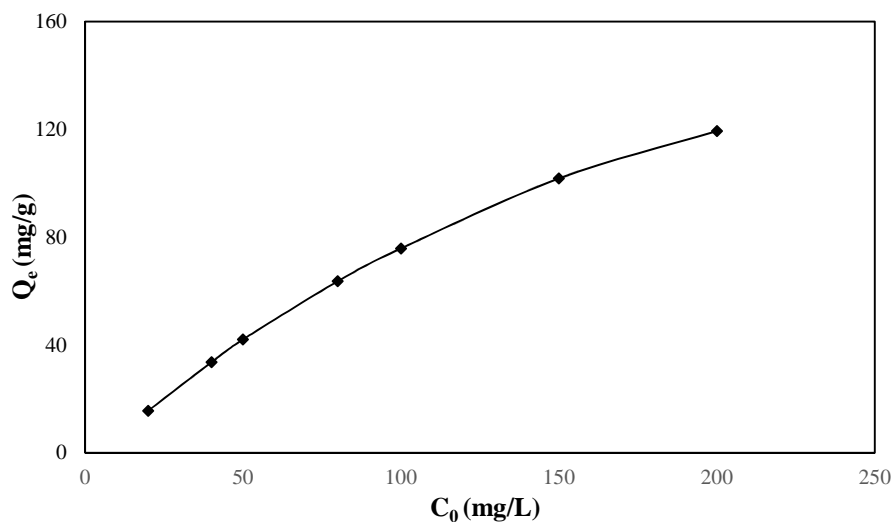


Figure IV.5. Effet de la concentration initiale sur la quantité de BM adsorbée par CS ($m = 0.05$ g, $V = 50$ mL, $vit = 250$ tr/min, $pH_{opt} = 9$, $T = 25$ °C et $t = 240$ min).

Les résultats tirés de cette figure montrent qu'il existe une dépendance entre la quantité de colorant adsorbée et sa concentration initiale. En effet, l'augmentation de la concentration initiale entraîne celle de la capacité d'adsorption. Ce résultat tout à fait classique, est généralement expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale induit l'élévation de la force motrice du gradient de concentration et par conséquent permet de vaincre les résistances de transfert des molécules BM depuis le cœur de la solution vers l'interface adsorbant/solution [69]. Les quantités adsorbées augmentent de ~ 16 à 119 mg/g dans la plage de concentrations initiales étudiées (20 → 200 mg/L). Par ailleurs, on note

Résultats et discussions

l'absence de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que la caroube pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes.

IV.1.7 Effet de la température

La Figure IV.5 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène. L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [70]. On trouve dans la littérature des travaux qui montrent que l'augmentation de la température améliore la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution [71] et d'autres travaux montrent que l'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [72].

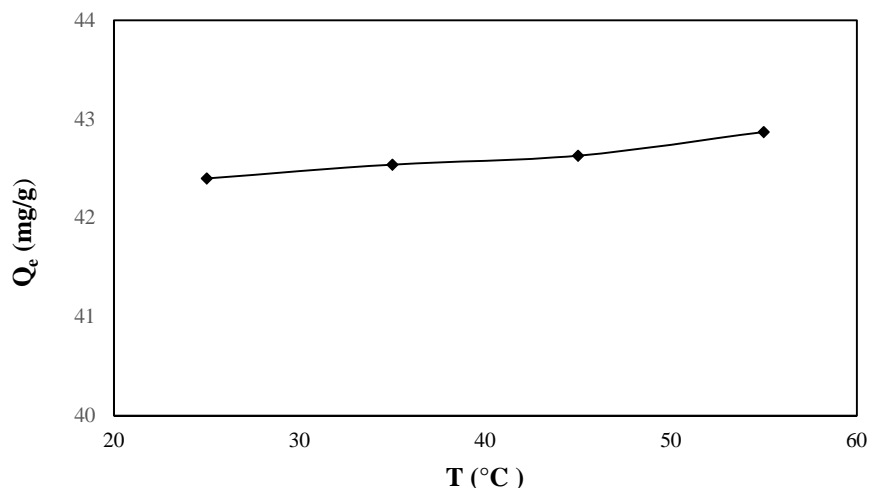


Figure IV.6. Effet de la température sur l'adsorption du BM par la CS ($m = 0,05$ g, $V_{BM} = 50$ mL, $C_{BM} = 50$ mg/L, vit = 250 tr/min, pH naturel = 5,69 et $t_{eq} = 160$ min).

La figure indique que la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du BM pour la caroube sauvage (de 42 à 43 mg/l). Du fait de la légère augmentation de la rétention du BM en fonction de la température, on peut conclure que la réaction d'adsorption est endothermique pour la CS.

IV.1.8 Aspects énergétiques

L'exploitation des résultats d'adsorption obtenus à différentes températures, permet le calcul des paramètres thermodynamiques (G^0 , H^0 et S^0) via les équations présentées dans la partie I. 3.10. La Figure IV.7 illustre l'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Résultats et discussions

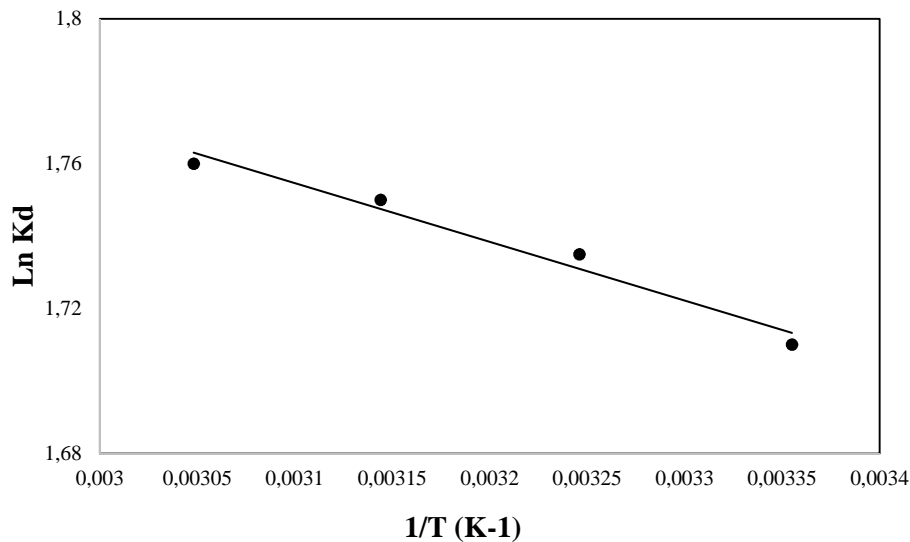


Figure IV.7. Représentation de l'équation de Van't Hoff pour la CS.

Le Tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques (H^0 et S^0), extrapolées à partir de la droite présentée dans la figure ci-dessus :

Tableau IV.1. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM sur la CS.

T(°C)	Paramètres thermodynamiques			
	G^0 (kJ/mol)	H^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol)	R^2
25	-4,2244	1,974	20,89	0,9768
35	-4,4324			
45	-4,6404			
55	-4,8484			

La valeur positive de H^0 confirme que le processus d'adsorption est endothermique, ce qui est une indication de l'existence d'une forte interaction entre la caroube et le BM. Par ailleurs, on constate une adsorption physique pour le couple CS/BM ($H^0 = 40$ kJ/mole, -20 kJ/mol, $G^0 = 0$ kJ/mol et $S^0 \approx 0$ kJ/mol). La valeur négative de G^0 indique que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'une valeur positive de G^0 signifie, un processus non-spontané et une difficulté des molécules BM à s'adsorber. La valeur positive de S^0 reflète l'affinité du bioadsorbant pour le BM et suggère une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-solution pendant l'adsorption. D'autre part, on constate que le terme enthalpique est plus important que le terme entropique, ce qui suggère que l'adsorption du colorant cationique sur la surface des matériaux est due essentiellement à des interactions électrostatiques [69].

Résultats et discussions

Partie B :

IV.2 Isothermes d'adsorption

IV.2.1 Isothermes simples d'adsorption

L'isotherme d'adsorption donne des informations importantes sur les principaux mécanismes impliqués dans l'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant d'une part, d'autre part elle constitue un outil permettant d'accéder au meilleur adsorbant dans le but d'une application à grand échelle. Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé une série de mesure d'adsorption en système batch à différentes concentrations en colorant variant de 20 à 200 mg/L. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs optimales. L'isotherme d'adsorption de BM sur la CS est présentée via la Figure IV.8 :

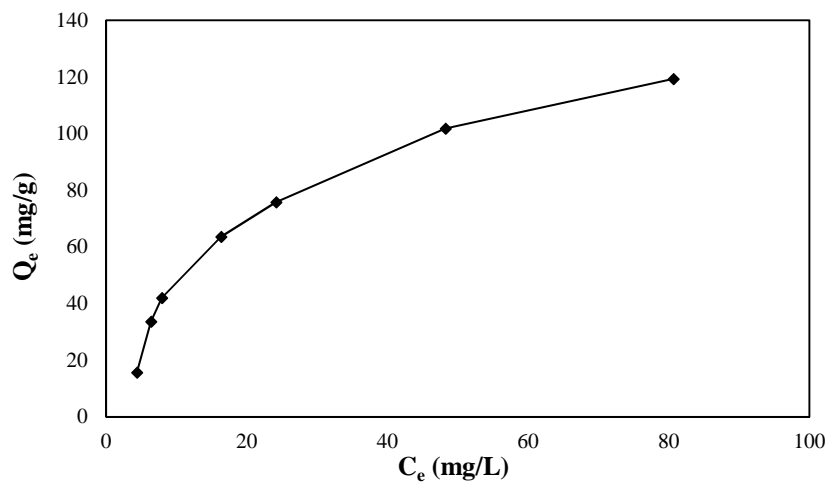


Figure IV.8. Isotherme simple d'adsorption du BM sur la CS.

D'après cette figure, on observe que la capacité d'adsorption de CS augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre sans atteindre un palier dont on peut supposer qu'il apparaîtra pour des valeurs de concentrations supérieures à celles choisies.

Ainsi, d'après la classification de Giles et al. [73] pour l'adsorption liquide-solide, l'isotherme de cette étude montre une allure du type L. La forme L traduit une forte affinité entre le matériau adsorbant et le BM et indique l'absence d'une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de sorption [73].

IV.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour optimiser un système adsorbant-adsorbat relatif à l'élimination de polluants organiques (BM), il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant

Résultats et discussions

de représenter les données expérimentales d'équilibres. Les paramètres des isothermes d'adsorption sont généralement estimés par la méthode de la régression linéaire. Cependant au cours des dernières années, plusieurs chercheurs suggèrent la méthode non linéaire comme meilleure alternative du fait que la linéarisation des équations des isothermes non-linéaires change leurs formes primitives, ce qui peut changer la structure de distribution d'erreur et par conséquent produire des résultats différents [74]. La validité du modèle est souvent basée sur la valeur de R^2 . Cependant, l'utilisation de ce paramètre à lui seul ne peut rendre compte de la qualité de la modélisation. Ainsi, nous avons utilisé dans notre étude la régression non-linéaire afin de minimiser les erreurs qui peuvent être introduites entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites. Outre le coefficient de régression (R^2), le test du khi-carré (χ^2) a été exploité pour analyser l'adéquation des données expérimentales avec les modèles proposés dans cette étude. A contrario du R^2 , plus le χ^2 est petit plus le modèle décrit bien les résultats empiriques, le khi-carré est calculé selon l'équation suivante :

$$\chi^2 = \frac{(q_{t,e} - q_{t,c})^2}{q_{t,c}} \quad (\text{Eq IV.1})$$

Dans le présent travail, les modèles d'isotherme testés sont choisis parmi ceux susceptibles de rendre compte du type L. En effet, trois modèles à deux paramètres ont fait l'objet de calculs en RL et en RNL, ce sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Trois autres modèles à trois paramètres (Toth, Sips et Redlich-Peterson) ont par ailleurs fait l'objet de calculs en RNL. L'utilisation des différents modèles pour interpréter nos résultats d'adsorption se justifie par les informations complémentaires qu'ils peuvent nous apporter. L'ajustement des valeurs expérimentales aux différents modèles sont réalisés à l'aide du logiciel Origin, version 9, en utilisant le programme de la régression non linéaire. Le meilleur modèle retenu parmi ceux testés dans cette étude sera évalué selon le coefficient de régression (R^2), la fonction d'erreur (χ^2) et la valeur de la quantité maximale obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

Les figures ci-dessous représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur la CS en RL et en RNL.

Résultats et discussions

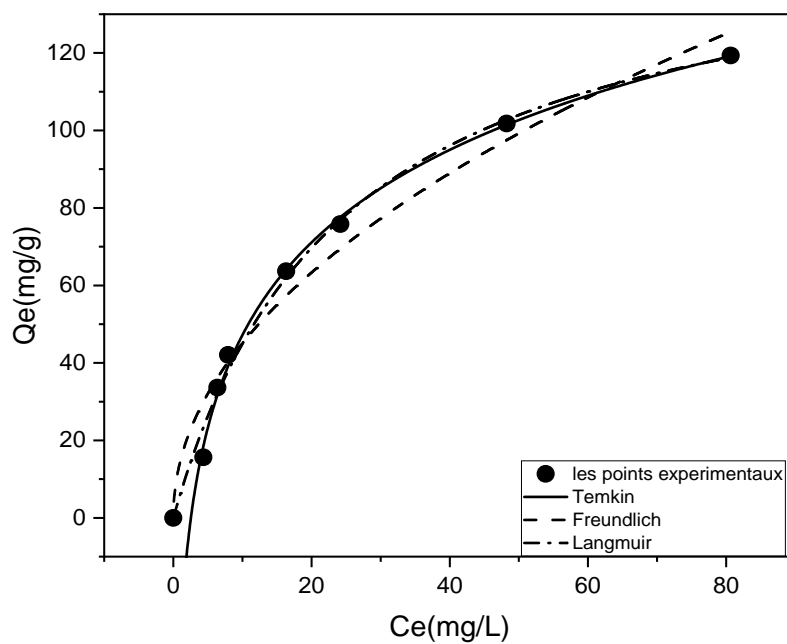


Figure IV.9. RNL des différentes isothermes d'adsorption à deux paramètres.

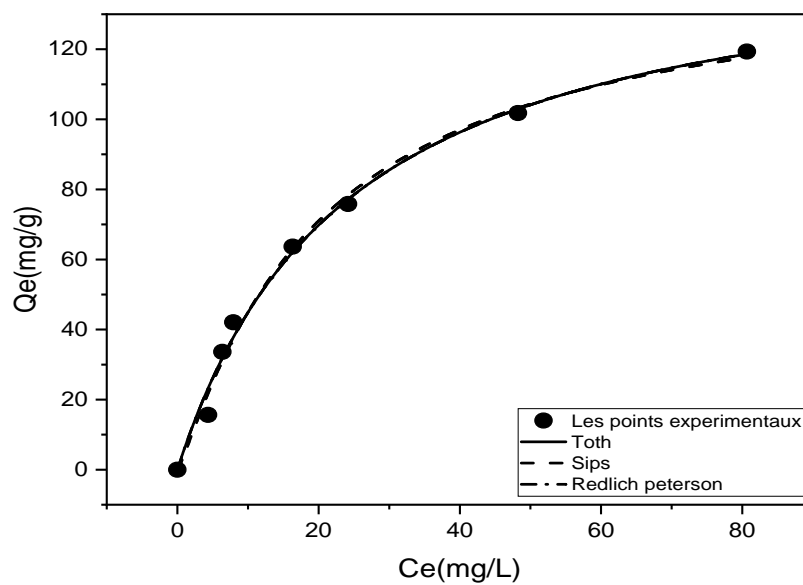


Figure IV.10. RNL des différentes isothermes d'adsorption à trois paramètres du colorant BM sur la CS à 25 °C.

Résultats et discussions

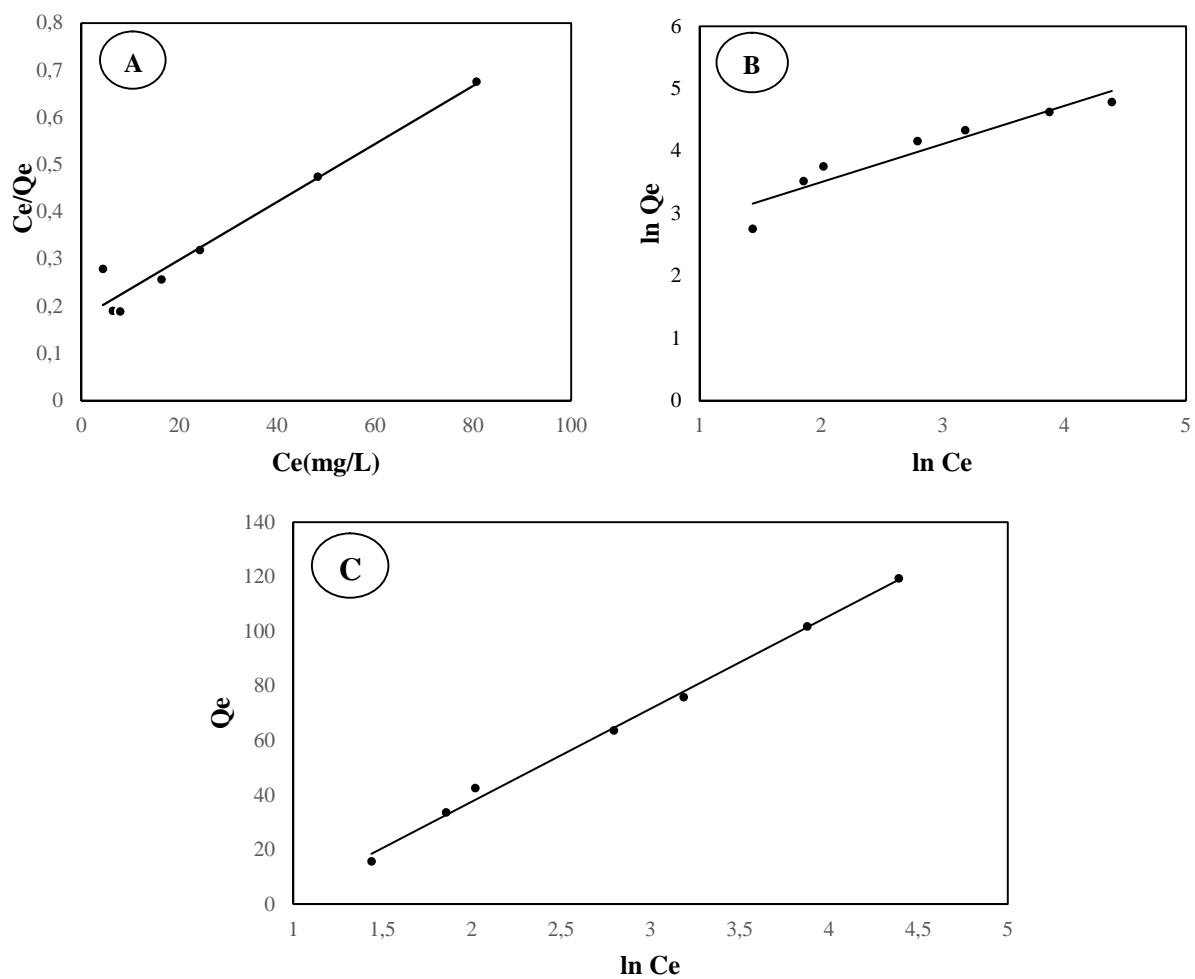


Figure IV.11. RL des isothermes d'adsorption du colorant BM sur la CS à 25 °C, (A) Langmuir, (B) Freundlich et (C) Temkin.

Les valeurs des constantes d'adsorption des différentes isothermes, les coefficients de corrélation (R^2) et les valeurs du khi carré sont présentées dans le Tableau IV.2.

Résultats et discussions

Tableau IV.2. Paramètres des modèles d'isotherme appliqués en RL et RNL, aux équilibres d'adsorption du BM sur la CS.

Modèles à deux paramètres								
Langmuir			Freundlich			Temkin		
	RNL	RL		RNL	RL		RNL	RL
$Q_{max}(mg/g)$	154,8538	163,934	1/n	0,4904	0,6111	$B(g.mg/mol)$	34,478	34,006
$K_L(L/mg)$	0,04088	0,0347	$K_F(L/mg)$	14,5687	9,763	$K_T(L/mg)$	0,3930	0,4092
R^2	0,9929	0,9567	R^2	0,9580	0,8985	R^2	0,9977	0,9961
2	3,1692	3,6817	2	8,8960	11,6662	2	0,8158	0,9166
Modèle à trois paramètres								
Sips		Redlich-peterson			Toth			
$Q_m(mg/g)$	146,492	$A_{RP}(L/g)$	6,2296	$Q_m(mg/g)$	160,508			
$K_s(L/g^{-1})$	0,03728	$K_{RP}(mg/L)$	0,0374	$K_{Toth}(mg/g)$	0,03942			
n_s	1,107282	n_{RP}	1,0157	t	1,01546			
R^2	0,9905	R^2	0,9929	R^2	0,9901			
2	2,6234	2	3,1339	2	3,5174			

De façon générale, on constate que le mode de régression non linéaire représente mieux les résultats expérimentaux vu les valeurs élevées du coefficient de régression (R^2 0,99) et des faibles valeurs des erreurs calculées (2) comparées à celles du mode linéaire. Les modèles de Temkin, Langmuir, Redlich-peterson, Sips et Toth (RNL) décrivent d'une façon très satisfaisante le processus d'adsorption du BM sur la CS via l'ajustement des points expérimentaux avec un $R^2 = 0,99$. À l'aide du modèle de Langmuir, il est possible d'examiner le caractère favorable ou non de la sorption via le facteur de séparation R_L . Les valeurs R_L calculées sont comprises entre [0,12 - 0,58], ces valeurs comprises dans l'intervalle]0 ; 1[montrent que l'adsorption de BM sur la CS est favorable. D'après la Figure IV.12, on constate qu'une augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la valeur de R_L , ce qui indique que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de sorption du BM par la caroube, ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude des paramètres d'adsorption dans la partie IV.1.6.

Résultats et discussions

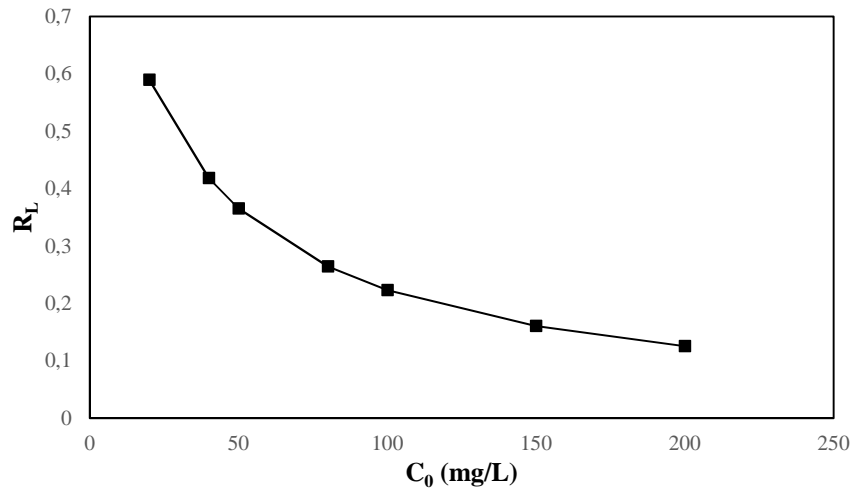


Figure IV.12. Évolution facteur de séparation R_L en fonction de C_0 .

Par ailleurs, on observe que le modèle de Freundlich présente la corrélation la plus faible parmi les six modèles étudiés ($R^2 \approx 0,95$ en RNL et $\approx 0,89$ en RL). Pour ce modèle, on constate que la valeur du coefficient $1/n$, s'indexent parfaitement avec les valeurs d'Hassler puisqu'elles sont comprises entre 0,2 et 0,8 [75], ce qui révèle encore une fois un processus favorable à l'adsorption du BM. Enfin, une très bonne corrélation est observée avec le modèle de Temkin et Redlich-Peterson, mais ces modèles à deux et trois paramètres respectivement, ont l'inconvénient de ne pas prévoir la capacité maximale. Entre Langmuir ($Q_e \approx 155$ mg/g et $n^2 = 3,16$) et Sips ($Q_e \approx 146$ mg/g et $n^2 = 2,6$), le modèle sélectionné pour décrire le mieux nos point expérimentaux est celui de Sips. En fait, ce modèle prédit une valeur de la capacité maximale du couple BM/CS la plus proche de celle obtenu expérimentalement ($Q_e \approx 120$ mg/g).

IV.2.3 Comparaison de notre étude avec d'autres travaux

Afin de situer l'adsorbant de cette étude vis-à-vis d'autres travaux, le Tableau IV.3 expose une comparaison entre la valeur de q_{\max} obtenue dans ce travail et des valeurs rapportées dans la littérature pour des bioadsorbants ainsi que d'autres types de matériaux. D'après ce tableau, on peut conclure que la caroube tient une très bonne place parmi les bioadsorbants, non modifiés relatés dans la littérature.

Résultats et discussions

Tableau IV.3. Capacité d'adsorption maximale de Langmuir pour l'adsorption du BM sur quelques adsorbants à température ambiante.

<i>Adsorbants</i>	Q_{\max} (mg/g)	Références
<i>Caroube sauvage</i>	154,85	Cette étude
<i>Cendres de bois</i>	50	[76]
<i>Coquilles de noix de coco</i>	66,67	[77]
<i>Moelle de la tige de maïs</i>	7,08	[78]
<i>Balle de riz torréfiée</i>	38	[79]
<i>Pédicelles des dattes brutes</i>	7,3	[80]
<i>Eucalyptus</i>	86,20	[81]
<i>Tiges de chardons</i>	65	[82]
<i>Argile activée</i>	91,2	[75]
<i>Déchets des palmiers Macauba (Acrocomia aculeata)</i>	25,8	[83]

Partie C :

IV.3 Modèles cinétiques et mécanisme d'adsorption

IV.3.1 Introduction

L'étude des modèles cinétiques représente une démarche utile, du fait qu'elle permet l'obtention de certaines informations concernant le mécanisme de déplacement de la molécule polluante depuis la solution jusqu'aux sites actifs de l'adsorbant. Les cinétiques d'adsorption peuvent être contrôlées par plusieurs phénomènes : le transfert de matière externe, le transfert de matière interne et, enfin, le phénomène d'adsorption physique ou chimique. Dans cette optique et pour confirmer l'intervention de telle ou telle étape dans le processus global, la modélisation des cinétiques d'adsorption est considérée sous deux aspects distincts :

- ✓ Modèles réactionnels : pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO) et Elovich.
- ✓ Modèles de diffusion : intra-particulaire, externe et Boyd.

Les modèles PPO et PSO ont fait l'objet de calculs en RL et en RNL et les autres modèles, ont par ailleurs fait l'objet de calculs en RL. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se base sur les valeurs du coefficient de corrélation (R^2),

Résultats et discussions

qui permet une estimation qualitative. En outre, on utilise également l'erreur khi-carré (χ^2), comme test statistique afin d'avoir une appréciation quantitative, quand à l'applicabilité de ce modèle.

Cette partie est aussi consacrée à une étude mécanistique des phénomènes de rétention du BM par la caroube. Les analyses par DRX, FTIR et MEB/EDX effectuées sur notre bioadsorbant après adsorption nous aiderons à proposer un mécanisme d'adsorption du processus d'élimination du colorant BM.

IV.3.2 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques : PPO, PSO, Elovich, diffusion intra-particulaire et externe sont discutés en détails dans la partie I.3.8. Les graphiques des représentations en RNL et en RL de ces modèles sont regroupés dans les Figures : IV.13 et IV.14 respectivement. Leurs paramètres respectifs sont listés dans le Tableau IV.4.

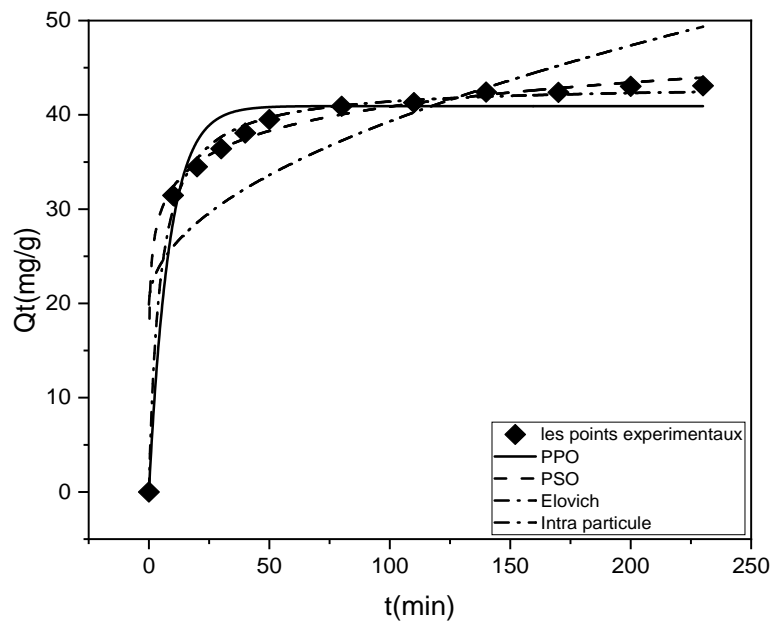


Figure IV .13. RNL des modèles la cinétique d'adsorption de BM sur CS à 25°C et $pH_{naturel}$.

Résultats et discussions

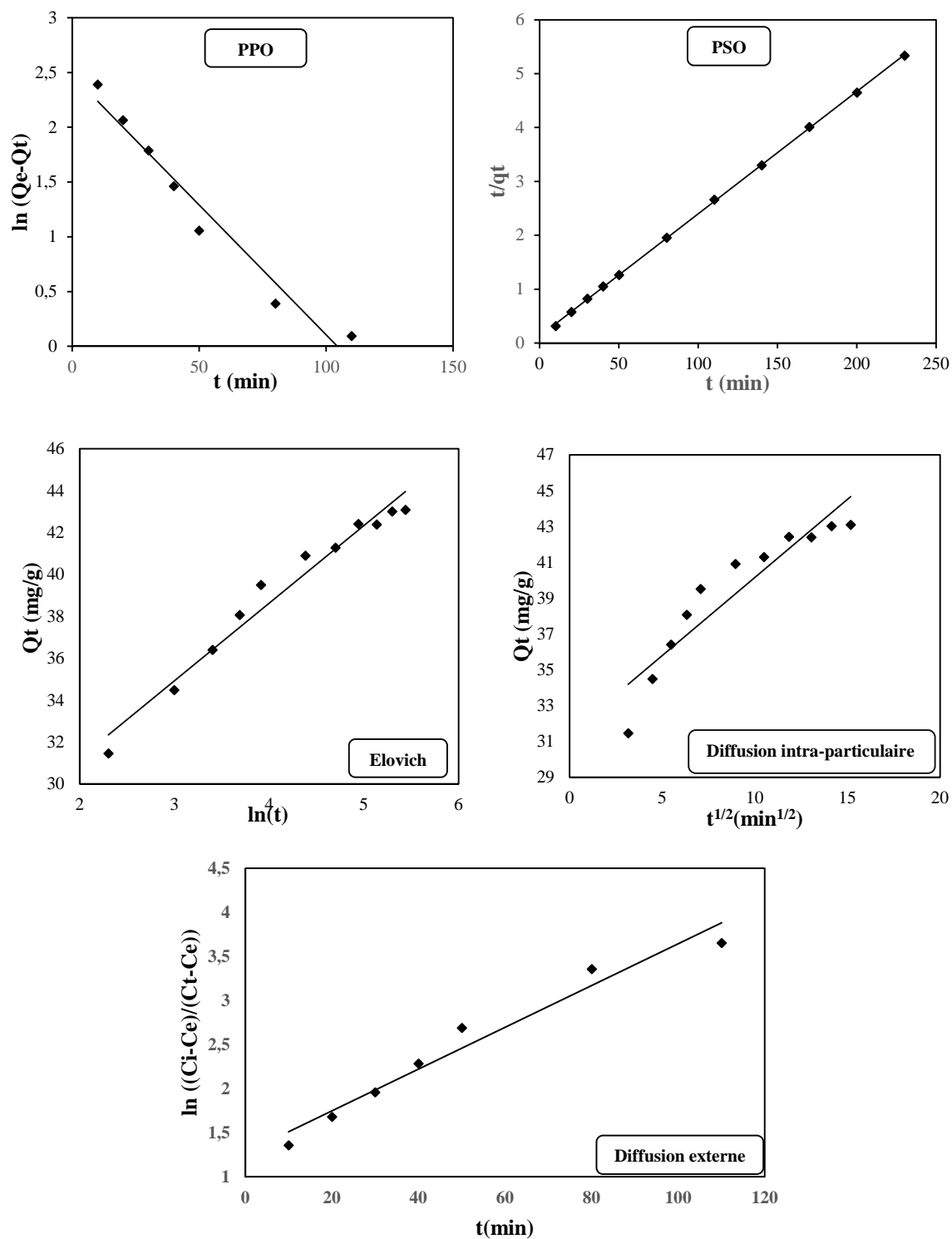


Figure IV .14. RL des modèles la cinétique d'adsorption de BM sur CS à 25°C et $pH_{naturel}$, (A)

Résultats et discussions

Tableau IV.4. Paramètres des modèles cinétiques appliqués à la cinétique d'adsorption de BM sur CS à 25°C et pH_{naturel}.

Le modèle cinétique	Les paramètres	RNL	RL
PPO	Q _{exp} (mg/g)	42,39	42,39
	Q _{cal} (mg/g)	40,93	11,85
	k ₁ (min ⁻¹)	0,1197	0,0237
	R ²	0,9689	0,9604
	χ^2	1,3080	1449,43
PSO	Q _{exp} (mg/g)	42,39	42,39
	Q _{cal} (mg/g)	43,26	44,05
	k ₂ (g/mg.min)	0,00518	0,00392
	h(mg/g.min)	9,6939	7,60637
	R ²	0,9969	0,9999
χ^2	0,2371	0,4810	
Elovich	(mg/g)		0,27
	(mg/g.min)		2297,65
	R ²		0,9681
	χ^2		0,1232
Diffusion intra-particulaire	K _i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})		0,8724
			31,429
	C (mg/g)		0,8649
	R ²		0,5370
Diffusion- externe	K' (min ⁻¹)		0,00237
	B		1,2739
	R ²		0,9604

IV.3.2.1 Modèle du pseudo-premier ordre

D'après le Tableau IV.4, on constate que pour le modèle du pseudo-premier ordre le coefficient de corrélation $R^2 = 0,96$ (RL et RNL). Par ailleurs, on remarque que la valeur du khi-carré calculée est très élevée en RL ($\chi^2 = 1449,4$) qu'en RNL ($\chi^2 = 1,3$). Cette énorme différence est dû à l'écart entre les valeurs des capacités expérimentales et celles calculées en RL.

IV.3.2.2 Modèle du pseudo-second ordre

La confrontation des résultats issus des différents modèles cinétiques, indique que le pseudo-second ordre est le modèle le plus approprié pour décrire le processus se déroulant à la surface de la caroube sur tout l'intervalle de temps étudié, avec des $R^2 = 0,99$ et des valeurs Q_e calculées plus nettement en accord avec Q_e expérimentales. De plus, on constate que la

Résultats et discussions

valeur du coefficient de détermination est exagérée en RL ($R^2 \approx 1$) et le test du khi-carré (χ^2) permet une meilleure appréciation de l'ajustage de nos points expérimentaux en RNL qu'en RL. La constante cinétique du PSO est de l'ordre de 10^{-3} g/mg.min et la valeur du taux initial d'adsorption est moyenne ($h = 9,69$ mg/g.min). L'ordre de réaction du modèle PSO, suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat/adsorbant et que la diffusion intra-particulaire peut jouer un rôle important dans le contrôle du processus d'adsorption [84].

IV.3.2.3 Modèle d'Elovich

Les données compilées dans le Tableau IV.4, montrent que le modèle d'Elovich peut être applicable dans le cas de la caroube avec un $R^2 = 0,968$. Toutefois, cette valeur est inférieure à celle obtenue via le modèle du PSO.

IV.3.2.4 Modèle de diffusion intra-particulaire

À partir des résultats obtenus pour ce modèle, il est aisé de voir que la diffusion intra-particulaire n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée pour le couple BM/CS ($R^2 = 0,86$). En effet, la diffusion interne du colorant dans les pores de la caroube n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption. Il y a combinaison de plusieurs étapes différentes comme en témoigne la Figure IV.15 qui exhibe des courbes multilinéaires.

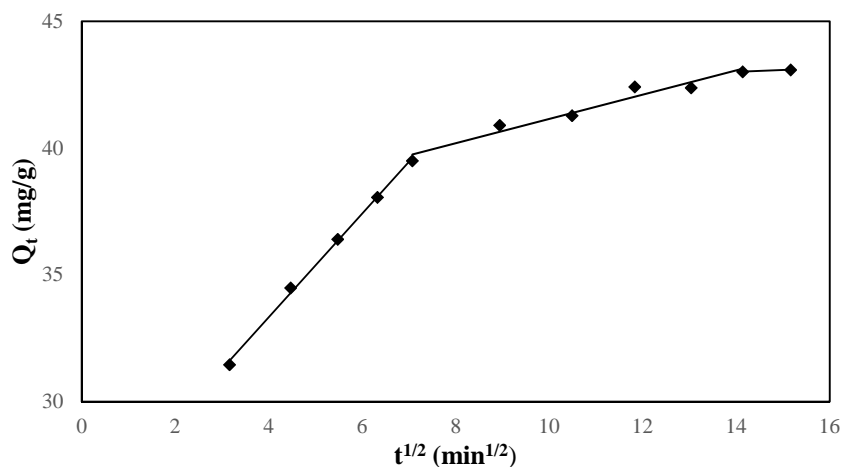


Figure IV.15. Modèle de diffusion intra-particulaire avec des multi-linéarités pour l'adsorption du colorant BM sur CS.

La courbe Q_t en fonction $t^{1/2}$, présente trois segments de droites. En général, La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée (adsorption externe). La seconde portion est attribuée à la diffusion intra-particulaire et la troisième peut être assignée à la diffusion à travers les cavités les moins accessibles [85]. Par ailleurs, d'autres auteurs attribuent cette portion à l'étape d'adsorption consistant à la formation d'un plateau correspondant à l'équilibre. La diffusion intra-particulaire est souvent représentée par la

Résultats et discussions

deuxième linéarité, ainsi les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire sont déterminés via cette droite. On doit signaler que, la valeur de la constante de vitesse de diffusion k_i (voir Tableau IV.5) dans la première étape est plus élevée que celles dans la deuxième et troisième étape. Cette diminution de la vitesse de diffusion avec l'évolution des étapes au cours du temps peut être une conséquence de la diminution des sites libres disponibles sur la surface des matériaux ; la résistance à la diffusion augmente et entraîne une vitesse de diffusion de plus en plus faible jusqu'à la saturation. En revanche, on constate une augmentation de la valeur de la constante « C » caractéristique de l'épaisseur de la couche limite d'une étape à une autre. Selon Ahmad et al [86], l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite engendre une diminution de transfert de matière par la surface externe qui augmente la probabilité d'un transfert de matière dans les pores interne.

Tableau IV.5. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire avec des segments.

Diffusion-intra-particulaire	Première étape		
	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R ²
	2,0443	25,15	0,9981
	Deuxième étape		
	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R ²
	0,4779	36,37	0,9577
	Troisième étape		
	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C	R ²
	0,0684	42,035	1

IV.3.2.5 Modèle de diffusion externe

Le coefficient de corrélation R^2 (0,96) calculé, montre, la bonne adéquation du modèle de diffusion externe pour la caroube. Cependant, la droite ne passe pas par l'origine ; ce qui indique que la diffusion externe n'est pas la seule étape limitante.

IV.3.2.6 Modèle de Boyd

Les résultats obtenus via les modèles de diffusion externe et interne supposent que le processus d'adsorption du BM par CS est impacté par les deux modes de diffusion, Boyd est l'un des modèles le plus souvent utilisé pour confirmer cette hypothèse [87-88]. La courbe ci-dessous représente $q_t = f(t)$ et les paramètres cinétiques correspondants. Ainsi, comme on peut le constater la courbe de Boyd est une droite qui ne passe par l'origine, ce confirme que la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique d'adsorption.

Résultats et discussions

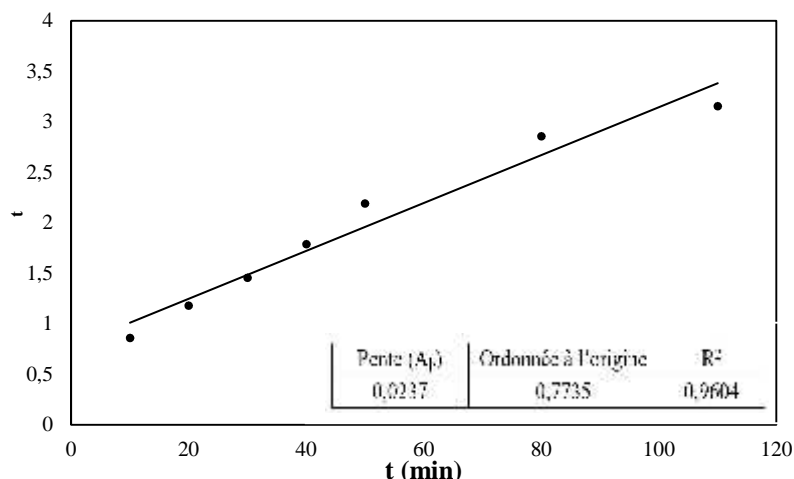


Figure IV.16. Modèle cinétique de Boyd pour l'adsorption du colorant BM sur CS à 25°C et pH naturel.

IV.3.3 Calcul du coefficient de diffusion

Les coefficients de diffusion intra-particulaire (D_{int}) et effective (D_{eff}) ont été estimés à partir des équations présentées dans la partie théorique de ce mémoire. Les valeurs des différents coefficients de diffusion sont regroupées dans le Tableau IV.6. D'après les résultats obtenus, on remarque que la diffusivité effective est inférieure à la diffusivité intra-particulaire. Par ailleurs, on constate que les valeurs du coefficient de diffusion D_{int} calculés par différentes expressions selon le modèle cinétique, apparaissent relativement du même ordre.

Tableau IV.6. Estimation du Coefficient de diffusion pour l'adsorption du BM.

R (cm)	$t_{1/2}$ (s) / PSO	Modèle intra-particulaire		Modèle de Boyd
		D_{int} ($cm^2.s^{-1}$)	D_{eff} ($cm^2.s^{-1}$)	D_{int} ($cm^2.s^{-1}$)
5.10^{-3}	3,217	$2,33.10^{-7}$	$3,105.10^{-10}$	$0,6.10^{-7}$

IV.4 Caractérisation de la caroube après adsorption du colorant BM

L'analyse de la caroube après l'adsorption du BM par IR-TF, DRX et MEB/EDX est réalisée dans le but de mieux comprendre l'évolution du système adsorbant/adsorbat, détecter les modifications structurales et examiner les altérations morphologiques des adsorbants.

IV.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la caroube avant et après adsorption sont rapportés via la figure ci-dessous :

Résultats et discussions

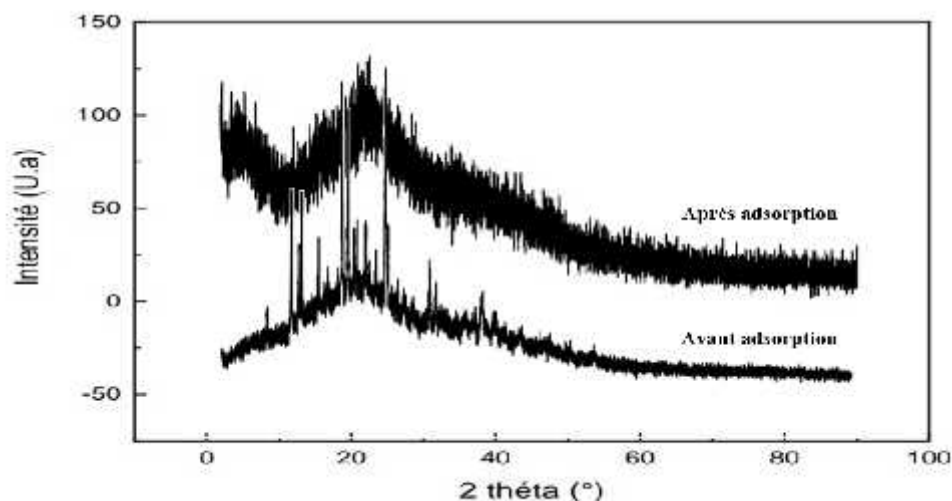


Figure IV.17. Diffractogramme des rayons X de la CS avant et après adsorption.

Il y a une différence significative entre CS avant et après adsorption, le schéma DRX de CS montre un pic de diffraction large à $2\theta : 10$ à 30° et on remarque aussi la disparition des pics intenses de la cellulose. Ce résultat indique que la nature cristalline de la caroube a changé après adsorption du BM.

IV.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges de la caroube sauvage avant et après adsorption ont été enregistrés sont illustrés par la Figure IV.18.

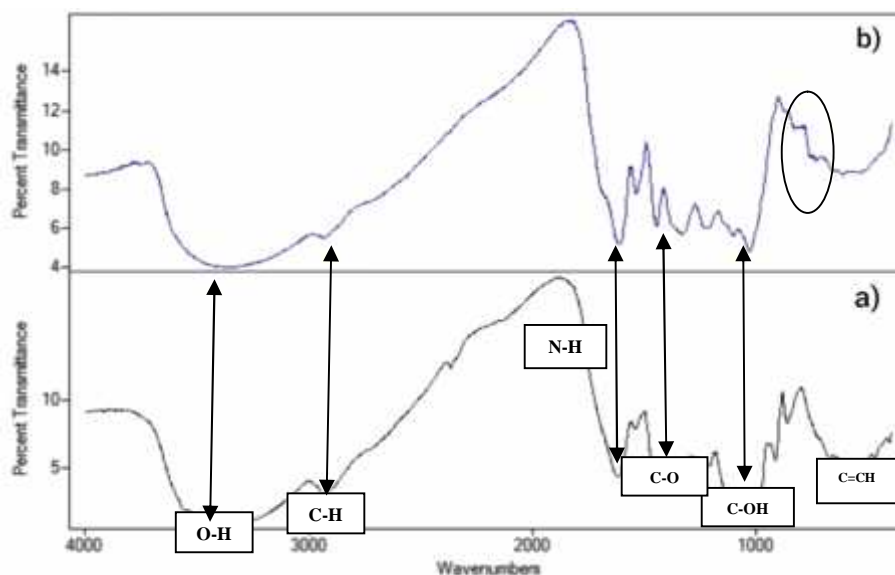


Figure IV.18. Spectres IRTF de la CS avant (a) et après adsorption (b).

La comparaison des spectres de la caroube sauvage avant et après adsorption, met en relief un certain nombre de modifications des bandes d'absorption. En effet quelque unes

Résultats et discussions

apparaissent ou disparaissent tandis que d'autres se décalent. La large bande autour de 3381 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement O–H est passée à 3410 cm^{-1} après adsorption du BM, indiquant que les groupes – OH jouent un rôle important dans l'adsorption du colorant cationique. La bande à 2933 cm^{-1} est due à l'étirement C – H vibrations qui sont devenues moins fines après adsorption à 2919 cm^{-1} . On remarque aussi un changement pour certain pic de l'étirement C=C, N-H et C-O de $1619, 1536, 1052$ et 1234 cm^{-1} (spectre a) à $1612, 1539, 1032$ et 1230 cm^{-1} respectivement, avec un changement dans l'intensité des pics. Ces décalages observés dans les bandes d'étirement de ces groupes fonctionnels, peuvent suggérer que l'adsorption du BM sur la surface de la CS implique ces groupes fonctionnels. En outre, une nouvelle bande est apparue à 698 cm^{-1} , cette bande peut provenir des interactions entre les molécules de colorant et la caroube. Par ailleurs, on constate l'absence des pics $862\text{-}912\text{ cm}^{-1}$ après adsorption.

IV.4.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Bien que la présence de colorant soit évidente, vu que les échantillons de caroube récupérées après adsorption sont de couleur bleu, néanmoins, il est intéressant de visualiser l'altération morphologique que subissent ce matériau après rétention du BM (voir Figure ci-dessous).

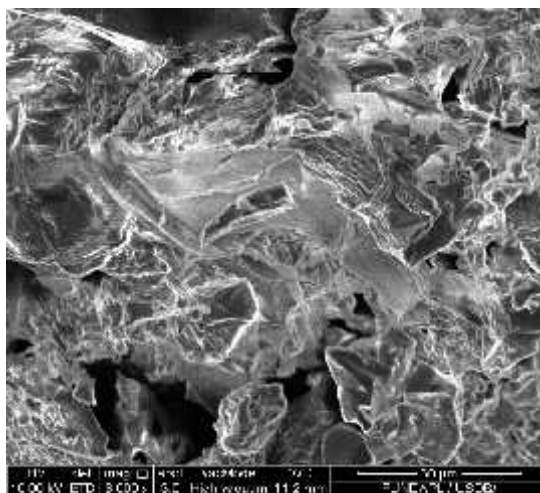


Figure IV.19. Micrographes MEB de la CS après adsorption du BM.

L'adsorption du BM sur la CS a apporté des changements à la morphologie de la caroube. En effet, on observe que l'adsorbant est plaqué par des molécules du colorant le long de la surface. Les molécules du colorant semblent avoir créé un film masquant les vides de certaines cavités, entre les agrégats et les reliefs de la particule, et on voit clairement que le

Résultats et discussions

BM est adsorbé sur la surface. Ces résultats sont en accord avec les résultats précédemment rapportés [56].

IV.4.4 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Le spectre EDX de la caroube après adsorption du BM est présenté dans la figure ci-dessous et le Tableau IV.7 regroupe les compositions chimiques élémentaires comparative avant et après adsorption.

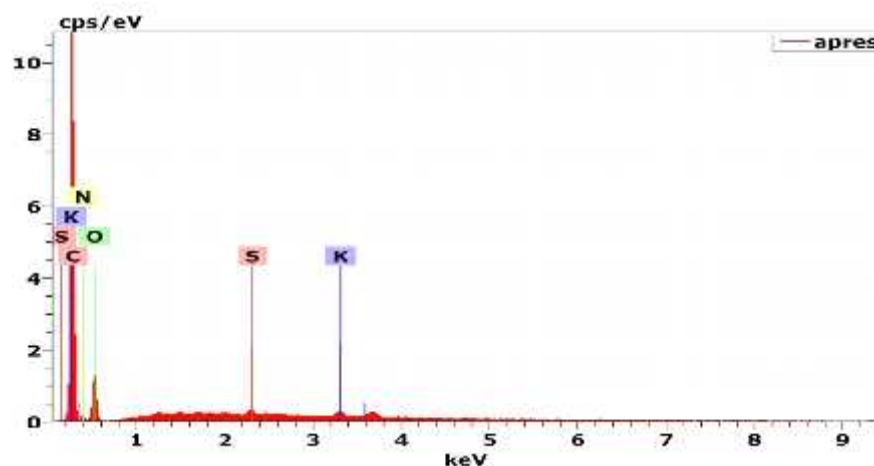


Figure IV.20. Spectre EDX de CS après adsorption du BM.

Tableau IV.7. Pourcentages atomiques estimés par EDX des éléments de la CS après adsorption.

Eléments	Pourcentage atomique % (Avant)	Pourcentage atomique % (Après)
Carbone	65,82	71,80
Oxygène	26,89	20,07
Potassium	0,77	0,21
Aluminium	0,27	-
Azote	6,24	7,83
Soufre	-	0,09

Ainsi, en plus de la composition élémentaire de la caroube (C, O et N), les pics du spectre EDX après adsorption indiquent l'apparition de ceux du soufre avec un faible pourcentage (0,09 %) probablement issus du colorant BM. De plus, on constate l'augmentation du pourcentage de l'azote de 6,24 % à 7,83 % après adsorption, cette augmentation peut également être attribuée au colorant bleu de méthylène.

Résultats et discussions

IV.5 Mécanistique d'adsorption du couple BM/CS

Les conclusions tirées de l'étude cinétique ont révélé que l'adsorption du bleu de méthylène sur la caroube sauvage suit un processus complexe mettant à contribution, diffusion externe et diffusion interne. Les résultats obtenus lors des investigations entreprises tout le long de ce chapitre révèlent un processus d'adsorption physique, opérant via des interactions de Van der Waals combinées à des liaisons hydrogènes entre N du groupement amine du colorant et H du groupement carboxyle et hydroxyle de la caroube. De plus, les groupements carboxyles et hydroxyles de surface ($-\text{COOH}$ et $-\text{COH}$) subissent de fortes interactions électrostatiques avec BM^{β} .

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de traitement des effluents industriels contenant un colorant organique cationique, le bleu de méthylène sur un biosorbant (caroube). L'objectif principal de ce travail consiste en l'acquisition d'une meilleure connaissance des phénomènes fondamentaux aux interfaces solide/liquide mis en jeu.

Dans un premier temps, l'étude s'est centrée sur la caractérisation physico-chimique de la caroube (CS), il en ressort principalement :

- Le point isoélectrique a été déterminé pour caractériser l'interface solide-solution ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,1$) ;
- L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) a révélé que les groupes fonctionnels chimiques tels que les groupes hydroxyle, amine, carbonyle et carboxyle ont été identifiés en tant que sites d'adsorption potentiels, responsables de la fixation de BM sur la CS. En outre, les analyses par DRX et MEB/EDX ont révélé une structure amorphe et macroporeuse.

La caroube sauvage a démontré les meilleures propriétés de biosorption vis-à-vis du BM dans les conditions suivantes : $\text{pH}_{\text{opt}} = 9$, $m_{\text{CS}} = 1 \text{ g/L}$, $t = 160 \text{ min}$, $\text{vit} = 250 \text{ tr/min}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Les paramètres thermodynamiques révèlent un processus spontané, endothermique et en faveur d'une adsorption physique pour le couple BM/CS.

L'étude d'isothermes d'adsorption à deux et trois paramètres via les modèles en RL, RNL et en nous basant sur la statistique du chi carré (χ^2) était en faveur de la RNL. L'ordre d'ajustement des données expérimentales a donné la séquence suivante : TEMKIN, LAGMUIR, R-P, SIPS, TOOTH et FREUNDLICH. Néanmoins, le modèle de SIPS à trois paramètres a été sélectionné pour prédire les processus de biosorption du BM sur la caroube sauvage en se basant sur d'autres facteurs de sélection comme la capacité d'adsorption maximale obtenue expérimentalement. La capacité d'adsorption maximale, Q_{max} de BM était de $146,49 \text{ mg/g}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'approche cinétique en établissant la même démarche que pour les isothermes d'adsorption, a démontré que le modèle du PSO est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du BM par la caroube. Il a été montré également grâce aux modèles diffusionnels (intra-particulaire et externe) que le processus d'adsorption associe les deux modes de diffusion interne et externe, révélant ainsi un mécanisme assez complexe. La démarche progressive effectuée durant ce travail, combinant aspect énergétique, isothermes et cinétique d'adsorption ainsi que des analyses physico-chimiques plaident en faveur d'une

Conclusion générale

physisorption basée sur des interactions de Van der Waals combinées à des liaisons hydrogènes et des interactions électrostatiques.

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la poudre de caroube est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes à faible coût, pouvant être une alternative aux autres supports commerciaux et contribuer au traitement des effluents textiles.

Références bibliographiques

- [1] BENAÏSSA A, Kacem C. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Doc Génie des procédés Université Mentouri Constantine. 2011.
- [2] Mansour H, Boughzala O, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science. 2011;24(3):209-38.
- [3] Tafer R. Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque). 2007.
- [4] Derradji C. traitement des eaux usées industrielles/dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique: thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Stif; 2012.
- [5] Mansour HB, Tlemcani LL. Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires? Phytothérapie. 2009;7(4):202-10.
- [6] Chevallier J. La peau teinte... Histoire de l'utilisation des colorants en dermatologie.
- [7] Fatiha B, Hussein K. EFFET DU PONTAGE ET DOPAGE SUR LA DEGRADATION DE CERTAINS COLORANTS SYNTHETIQUES.
- [8] GUECHI EL –Khamsa . Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût , thèse doctorat , Faculté des Science de l'Ingéniorat (2013).
- [9] M.N.Gepy, Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, hopital cochin (2004).
- [10] M.M.Higarashi , W .F Jardim , Catal . Today 76 (2002) 201-207.
- [11] Willmott N. J, Guthrie J.T, Nelson G . The biotechnology approach to colour removal form textile effluent . JSDC , 1998 , 114 , 38-41.
- [12] P. Cooper , Colour in dyestuff effluent , the society of dyers and colourists , Oxford : Aden press , 1995.

- [13] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [14] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- [15] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000).
- [16] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [17] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [18] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [19] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [20] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha *angustata* phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) sous presse.
- [21] Berkane N. *Developpement et caracterisation de nouveaux adsorbants pour l'elimination des polluants organiques en solution aqueuse: Universite Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou;* 2019.
- [22] N. Bouchelkia, *Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Mémoire de Magister, Université de Bejaia* (2015).
- [23] S. Arar, *Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de Master, Université Oum El Bouaghi* (2016).

- [24] M.Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.
- [25] S. MESKI, Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [26] DESJARDINS R, « Le traitement des eaux ,2éme Edition, Ecole Polytechnique de Montréal », 1997.
- [27] BOUZID S, « adsorption de polluants, organique sur une argile échanger aux phosphoniums », thés d'université Mohamed Boudiaf d'oran, 2015
- [28] LANGMUIR I., "The constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids" Part I. Solids, Journal of the American Chemical Society; 38 (1), 1916, 2221- 2295
- [29] DOGAN M., ALKAN M. "Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite"Journal of Colloid and Interface science; 267 (1), 2003, 32- 41.
- [30] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211-212 (2012)310-317.
- [31] Sips. On the structure of a catalyst surface. The Journal of Chemical Physics, 16(5), 490–495, 1948,
- [32] O. KHELIFI « Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration"
- [33] Mme Zoubida SMAHI Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques
- [34] J. S. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung, J. Greaves « Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, Chemosphere» 78, (2010), pp. 533–540.
- [35] L. Boultif « Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC) »

Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie ,2009

[36] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61(2005) 492-501.

[37] S. Sahnoun. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).

[38] A.Aloui, A. Zertal 2016 «Etude de l'élimination du paracétamol par le charbon actif en milieux aqueux» 245-246

[39] Ho Y.S, Mckay G, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J*, 70 (2) (1998) 115-124.

[40] Weber W.J, Morris J.C, Kinetic of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(1963) 31-60.

[41] Boyd G.E, Adamson A.W, Myers Jr.L.S, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics, *Journal of the American Chemical Society*, 69 (1947) 2836-2848.

[42] Susan E. bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian. A review of potentially low - cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 1999, 33, pp. 2469- 2479.

[43] Gregorio Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biores. Technol.*, 2005, 97, pp. 1061-1085.

[44] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Miner. Process.*, 1998, 53, pp. 107-120

[45] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technolog.*, 2006, 97, pp. 104-109.

[46] Vavilov N .I.,1951.the origin , Variation , Immunity, and Breeding of Cultivated Plants translated from the Russian by K.S. Chester . The Press Co., New York.

[47] HADDARAH Amira. L'influence des cultivars sur les propriétés fonctionnelles de lacaroube, L'Université Libanaise (Ecole Doctorale des Sciences et Technologie)-2013.

- [48] Cavdarova, M., & Makris, D. P. (2014). Extraction kinetics of phenolics from carob (*Ceratonia siliqua* L.) kibbles using environmentally benign solvents. *Waste and Biomass Valorization*, 5(5), 773–779.
- [49] Huang F, Chen L, Wang H, Yan Z, Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J* , 162(2010) 250-256.
- [50] .S.Cerovic, S.K.Milonjic, M.B.Todorovic, M.I.Trtanj, Y.S.Pogozhev, Y.Blagov eschenkù, E.A.Levashov, *Colloids and surfaces A : Physicochem.Eng.Aspects*, 297 (2007) 1-6.
- [51] Gherbi N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat en sciences. Université de Mentouri.
- [52] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane* «Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus» 2014 ;P401.
- [53] F. Moughaoui, M. Berrada, A. Bennamara, A. Abourriche, Z. Anbaoui « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par la bagasse de la canne à sucre Marocaine»2016 ;P111.
- [54] Bensafidine et al Biosorption of heavy metals (Cooper, Nickel) and dye (methylene bleu) from aqueous solution onto southern Algerian carob shells 2020, 641
- [55] Bouguettoucha, Abdallah et al Adsorption of the Cationic Dye Ethyl Violet on Acid and Alkali-Treated Wild Carob Powder,A Low-Cost Adsorbent Derived from Forest Waste
- [56] Kerzabi Y., Benomara A., and Merghache S.* Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution by adsorption onto raw and modified carobs (*Ceratonia siliqua* L.) 2022
- [57] Rubio, F., Gonçalves, A. C., Meneghel, A. P., Teixeira Tarley, C. R., Schwantes, D., & Coelho, G. F. (2013). Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. *Water Science and Technology*, 68(1), 227–233.
- [58] Farnane, M., Tounsadi, H., Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Elhalil, A., Saqrane, S., ... Barka, N. (2017). Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of

heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. *Ecological Engineering*, 101, 9–20.

[59] Wang, B., Guo, X., & Bai, P. (2014, March 5). Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions - A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V.

[60] Khelifi O.1,2, Mehrez I.1, Ben salah W.1, Salah F.1, Younsi M.1, Nacef M.2, Affoune A.M.2«Etude de l'adsorption du bleu de methylene à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant preparer à partir des nouveaux de dattes algérienne»2016.P141

[61] Bensafidine et al Biosorption of heavy metals (Cooper, Nickel) and dye (methylene bleu) from aqueous solution onto southern Algerian carob shells 2020

[62] Meryem Bounaas, Abdalah Bouguettoucha, Derradji Chebli, Jose Manuel Gatica & Hilario Vidal « Role of the Wild Carob as Biosorbent and as Precursor of a New High-Surface-Area Activated Carbon for the Adsorption of Methylene Blue » 2021.

[63] Gezer et al Adsorption Behavior of Methylene Blue Dye Using Carob Powder as Eco-Friendly New Adsorbent For Cleaning Wastewater: Optimization By Response Surface Methodology 2018

[64] Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat Université Ibn Zohr, Maroc, (2008)150 pages.

[65] Oliveira L.S., Franca A.S., Alves T.M., Rocha S.D.F., Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *J. Hazard. Mater.*, 155(2008) 507-512.

[66] Franca A.S., Oliveira L.S., Ferreira M.E., Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, 249 (2009) 267-272.

[67] Chen H., Zhao Y.G., Wang A.Q., Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 346-354.

[68] Bu X.Z., Zhang G.K., Guo Y.D., Thermal modified palygorskite: preparation, characterization, and application for cationic dye-containing wastewater purification, *Desalin. Water Treat.*, 30 (2011) 339-347.

[69] Oukil S, Matériaux mésoporeux à base de Ni/Co : Application à la réaction d'élimination du bleu de méthylène, Thèse de doctorat, Université USTHB d'Alger, (2020) Algérie.

- [70] Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 71 (2003) 751.
- [71] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirabas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 124 (2006) 89-101.
- [72] Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M. J. *Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1927-1939.
- [73] Giles C.H., Macewan T.H., Smith D., *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*, *Journal of Chemical Society*, (1960) 3973-3993.
- [74] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, *Chem. Eng. J.*, vol. 156, p. 2–10, 2010.
- [75] Hassler J. W., *Active Carbon*, *Chemical Publishing Co Inc*, New York (1951).
- [76] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes » 2015, 3295.
- [77] ZEMOURI Kahina, ZOUGAGH Dounia « Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco » 2018/2019.
- [78] Jiaqi Li, Xiaoning Tang, Heng Zhang, Xin Gao, Shumei Zhang, Tian Tan, *Adsorption behavior of three-dimensional bio-adsorbent from maize stalk pith for methylene blue*, *Industrial Crops and Products*, 188 (2022) 115717.
- [79] Khalid Khazzal Hummadi, Sha Luo, Songbo He, *Adsorption of methylene blue dye from the aqueous solution via bio-adsorption in the inverse fluidized-bed adsorption column using the torrefied rice husk*, *Chemosphere*, 287(2022) 131907.
- [80] BEN HOUIT Ouanissa, KHENBLOUCHI Djemaa « Elimination d'un colorant cationique par biosorption en milieu aqueux en utilisant une biomasse végétale » 2020/2021.
- [81] Mira Abdallah, Akram Hijazi, Mostafa Hamieh, Mohamad Alameh, Joumana Toufaily, Hassan Rammal « Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules. Treatment of industrial wastewater using a natural

and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus » 2016, 4035.

[82] Mme Zoubida SMAHI« Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques»2017

[83] Oliveira, L.S., Franca, A.S., Alves, T.M., Rocha., S.D.F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* 155, 507–512.

[84] Ho Y-S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption process, *Process Biochemistry*, 34(1999) 451-465.

[85] Kumar K.V., Ramamurthi V., Sivanesan S., Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, *Journal of Colloid Interface Science*, 284(2005)14-21.

[86] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S. Bello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and industry* 6 (2014) 18-35.

[87] Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 235-244.

[88] Sharma P., Das M.R., Removal of a cationic dye from aqueous solution using graphene oxide nanosheets: investigation of adsorption parameters, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(2013) 151-158.

