

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Djilali Bounaama Khemis Miliana



**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département de la Technologie**

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de

**Master**

En

« Génie des Procédés »

Option :

« Génie de l'Environnement »

**Étude de la biosorption d'un colorant  
synthétique en milieu aqueux sur un  
matériau d'origine végétal**

Réalisées par :

Mlle. Goudjil Manal.

Mlle. Aggoun Soumia.

Encadré par :

Mr N. BOUDECHICHE

Soutenue publiquement le 19/06/2016, devant le jury composé de :

Mr M. HAMIDI

M.C.A.

Président

Mme L. OUADAH

M.A.B.

Examinatrice

Mr N. BOUDECHICHE

M.A.B.

Directeur du Mémoire

Année Universitaire : 2015/2016



## **Remerciements**

*Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail avec abnégation.*

*Nos vifs et sincères remerciements s'adressent spécialement à,*

*Mr N. BOUDECHICHE,*

*Dont nous avons eu la chance de l'avoir comme Enseignant, Encadreur et qui a bien voulu me confier ce travail riche d'expériences et nous guider dans chaque étape de sa consécration. Vous nous avez toujours réservé un chaleureux accueil, malgré vos obligations et les contraintes professionnelles. Vos talents ainsi que vos compétences et votre sens du devoir m'ont marqué à jamais. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse et votre patience méritent toute notre attention. Veuillez trouver ici l'expression de notre estime et notre considération.*

*Nous remercions profondément Mr HAMIDI, M.C.A. pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail, qu'il soit également très vivement remercié d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous remercions Mme OUADAH, M.A.B. pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous tenons à remercier les membres du laboratoire de génie des procédés et du laboratoire des méthodes d'analyses pour le climat de sympathie et l'aide qu'ils nous ont apporté.*

*Nous remercions également Mr. MKHENEG pour son aide et surtout ses conseils pour compléter nos expériences au niveau de SEIDEL, Médéa.*

*Enfin, A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, d'une manière directe ou indirecte à l'élaboration de ce travail de fin d'études.*

## *Dédicaces*

*A la source de tendresse, de générosité, de bonheur, à celle qui a consacré ses vies pour que je réussisse dans tout ce que j'entretiens, À vous mes très chères parents, ma mère qu'elle a beaucoup sacrifié pour moi et quelle n'a jamais cessée de m'encourager, A Mon Père qui fait beaucoup pour nous, et toute la famille. A mes très chers frères :Amine, Benyoucef et Ayoub*

*A ma sœur : Amina.*

*A mes chères tantes mes oncles. Ainsi qu'à toute ma grande famille. A ma chère camarade, ma binette : soumia et sa famille A mes amies : A. Bassma, A. Sabrina, A. Lamia ,A. Nadjat et A.Radhia.*

*A mes enseignants, surtout Mr. MKHANEG , A celle qui a partagé le bon et le pire dans la réalisation de ce travail,*

*MANAL*

## *Dédicaces*

*A la source de tendresse, de générosité, de bonheur, à celle qui a consacré ses vies pour que je réussisse dans tout ce que j'entretiens, À vous mes très chères parents, ma mère qu'elle a beaucoup sacrifié pour moi et quelle n'a jamais cessée de m'encourager, A Mon Père qui fait beaucoup pour nous, et toute la famille.*

*A mon très cher frère : AEK*

*A mes sœurs : Amina, Chaimaa, Khadidja et son mari.*

*A mon neveu Mohamed Abde raouf*

*A mes chères tantes mes oncles. Ainsi qu'à toute ma grande famille.*

*A ma chère camarade, ma binette : Manal et sa famille*

*A mes amies : A. Nadjat, A.Radhia.*

*A mes enseignants, surtout Mr. Mkhanegge , A celle qui a partagé le bon et le pire dans la réalisation de ce travail,*

**SOUMIA**

# La liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.....	08
<b>Figure I.2</b> : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.....	08
<b>Figure I.3</b> : Structure moléculaire d'un colorant xanthène .....	08
<b>Figure I.4</b> : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine .....	09
<b>Figure I.5</b> : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	09
<b>Figure I.6</b> : Comportement du colorant direct en présence des fibres .....	10
<b>Figure I.7</b> : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	11
<b>Figure I.8</b> : Conséquences de la bioaccumulation .....	13
<b>Figure II.1</b> : La structure de la cellulose .....	18
<b>Figure II.2</b> : Illustration schématique des xylènes .....	18
<b>Figure II.3</b> : Illustration schématique des unités formant la lignine .....	19
<b>Figure II.4</b> : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption.....	22
<b>Figure II.5</b> : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.....	24
<b>Figure III.1</b> : Spectroscopie l'UV-visible .....	33
<b>Figure III.2</b> : Mécanisme de l'absorption de la lumière dans une solution coloré .....	34
<b>Figure III.3</b> : Spectre du bleu de Méthylène.....	36
<b>Figure III.4</b> : Courbe d'étalonnage de BM .....	36
<b>Figure III.5</b> : Biosorbant issu de noyaux de jujubes.....	37
<b>Figure III.6</b> : Variation du $pH_{Final}$ en fonction de $pH_{Initial}$ .....	37
<b>Figure IV.1</b> : Etude du temps de contact.....	40
<b>Figure IV.2</b> : Influence de la dose du biosorbant sur le rendement d'élimination du BM .....	41
<b>Figure IV.3</b> : Influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination du BM.....	42
<b>Figure IV.4</b> : Influence de la concentration initiale du BM sur le rendement d'élimination du BM.....	43
<b>Figure IV.5</b> : Influence de la température sur le rendement d'élimination du BM .....	44
<b>Figure IV.6</b> : Isotherme de biosorption du bleu de méthylène par le Jujube en poudre .....	45
<b>Figure IV.7</b> : Isotherme de biosorption selon le modèle de Langmuir 1 BM.....	46

<b>Figure IV.8 :</b> Isotherme de biosorption selon le modèle de Langmuir 2 BM.....	47
<b>Figure IV.9 :</b> Isotherme de biosorption selon le modèle de Freundlich.....	48
<b>Figure IV.10:</b> Isotherme de biosorption selon le modèle de Temkin .....	49
<b>Figure IV.11 :</b> Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à la biosorption .....	52
<b>Figure IV.12 :</b> Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à la biosorption.....	53
<b>Figure IV.13 :</b> Modèle cinétique «de diffusion intraparticules» appliqué à la biosorption .....	54
<b>Figure IV.14 :</b> Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ( $1/T$ ).....	57

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes .....	06
<b>Tableau II .1</b> : Récapitulatif des isothermes proposées .....	27
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	32
<b>Tableau IV.1</b> : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées .....	50
<b>Tableau IV.2</b> : Constante adimensionnel (coefficient de séparation $R_L$ ).....	50
<b>Tableau IV.4</b> : Résultats de la modélisation de la cinétique de biosorption du BM.....	55
<b>Tableau.IV.5</b> : Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra particulaire .	55
<b>Tableau IV.6</b> : Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption.....	57



# Table de matière

<i>Introduction générale</i> .....	01
<i>Chapitre I : Généralités sur les colorants</i>	
I.1. Introduction.....	03
I.2. Historique.....	04
I.3. Industrie textile .....	04
I.3.1. Les fibres naturelles .....	04
I.3.2. Les fibres chimiques .....	04
I.4. La couleur .....	05
I.4.1. Nature des colorants.....	05
I.5. Interaction entre colorants et supports .....	06
I.5.1. Colorants à liaisons physiques .....	06
I.5.2. Colorants à liaisons ioniques .....	07
I.5.3. Colorants à agrégats et précipités .....	07
I.6. Classification des colorants textiles .....	07
I.6.1. Classification chimique.....	07
I.6.2. Classification tinctoriale .....	09
I.7. Utilisation des colorants.....	11
I.8. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile .....	12
I.9. Dangers des rejets textiles.....	12
I.10. Toxicité des colorants .....	13
I.11. Traitements des colorants .....	13
I.11.1. Méthodes biologiques .....	14
I.11.2. Méthodes physiques.....	14
I.11.3. Méthodes chimiques .....	14
I.11.4. Méthodes physico-chimiques.....	14
I.12. Conclusion .....	15

## ***Chapitre II : La biosorption***

II.1. Introduction .....	16
II.2. Définition et origines des biosorbants .....	16
II.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants .....	17
II.3.1. Cellulose .....	17
II.3.2. Hémicelluloses.....	18
II.3.3. Lignine.....	19
II.4. Le phénomène d'adsorption .....	19
II.4.1. Classification des phénomènes d'adsorption.....	20
II.4.1.1. Chimisorption .....	20
II.4.1.2. Physisorption .....	20
II.4.2. Application .....	21
II.4.3. Equilibre d'adsorption sur un solide .....	21
II.4.4. Isothermes d'adsorption .....	22
II.4.5.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	23
II.4.5.2. Modèle d'isotherme d'adsorption .....	24
II.6. La cinétique d'adsorption.....	27
II.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre(modèleLagergren).....	27
II.6.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	28
II.6.3. Modèle de la diffusion intra particule .....	28
II.7. Travaux antérieurs .....	29
II.8. Conclusion .....	30

## ***Chapitre III: Matériels et Méthodes***

III.1. Introduction .....	31
III.2. Réactifs utilisés .....	31

III.3. Matériels utilisés .....	31
III.3.1. Appareillage électrique .....	31
III.3.2. Verrerie.....	31
III.3.3. Autres accessoires .....	32
III.4. Choix de colorant .....	32
III.5. Préparation des solutions.....	33
III.6. Mode d'analyse .....	33
III.6.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible.....	33
III.6.2. Spectre du Bleu de méthylène .....	36
III.7. Préparation du biosorbant.....	37
III.8. Détermination du point de charge nulle du biosorbant .....	37
III.9. Méthodologie expérimentale.....	38
III.9.1. Mode en batch .....	38
III.9.2. Démarche expérimentale.....	38

### ***Chapitre IV : Résultats et discussion***

IV.1. Introduction.....	39
IV.2. Etude paramétrique .....	39
IV.2.1. Etude du temps de contact .....	39
IV.2.2. L'influence de la dose du biosorbant .....	40
IV.2.3. L'influence du pH de la solution .....	41
IV.2.4. Influence de la concentration initiale du BM .....	42
IV.2.5. Influence de la température.....	43
IV.3. Modélisation avec les isothermes de biosorption .....	44
IV.4. Etude cinétique.....	51
IV.5. Paramètres thermodynamiques .....	55
IV.6. Conclusion .....	58
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	59

### ***Références bibliographiques***

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز صبغة ازرق الميثيلين على مسحوق النوى النبق باعتبارها مادة اولية قليلة التكلفة هذا لاستعمالها في معالجة المياه الملونة، حيث تمت دراسة تأثير العوامل المرتبطة بشروط التجربة كوقت الاتصال كمية مسحوق نوى النبق، درجة الحموضة، تركيز الصبغة ودرجة الحرارة ولقد قدرة الامتزاز بالنموذج الرياضي لنظام الحركة الثاني. للونغ مايار بـ 83.06 مغ/مغ كما تشير العوامل الديناميكية الحرارية لمسحوق النوى النبق ان هذا التفاعل فيزيائي عفوي وطارد للحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، صبغة ازرق الميثيلين، مسحوق النوى النبق، عوامل الامتزاز.

## Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de la biosorption du colorant bleu de méthylène BM sur les noyaux de Jujubes en poudre afin de mettre en évidence leur potentiel comme biosorbant à faible coût pour le traitement des eaux chargées en colorants.

L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la dose du biosorbant, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant et la température ont été examinées.

La capacité maximale de biosorption déterminée par le modèle mathématique de Langmuir de 83,06 mg/g. L'étude de la cinétique du bleu de méthylène sur les noyaux de Jujubes est décrite parfaitement par une cinétique du pseudo-second-ordre. Les paramètres thermodynamiques indiquent que la biosorption de BM sur noyaux de Jujubes est de nature physique, spontané et exothermique.

**Mots-clés :** Biosorption ; Bleu de méthylène ; Noyaux de Jujubes ; Cinétique de biosorption ; Isotherme de biosorption.

## Abstract:

The objective of this study was to investigate the biosorption of cationic dye (Methylene blue) on Jujube stones powder highlight their potential as a low-cost adsorbent for the treatment of colored water.

The effects of contact time, solution pH, biosorbant dose, initial dye concentration and temperature on the biosorption of methylene blue onto were Jujube stones powder investigated The experimental data were analyzed by various isotherm models, and the results show that the isotherm data were reasonably well correlated by Langmuir isotherm. The maximum monolayer biosorption capacity was found as 39.37 mg/g. The pseudo -first-order and pseudo -second- order models analyzed the kinetics data. Thermodynamic parameters demonstrated that the biosorption process was spontaneous, exothermic and physical process.

**Keywords :** Biosorption; Methylene blue; Jujube stones powder; Isotherm models; kinetic models.



L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [1].

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [2].

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la floculation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes. Dans ce contexte, la biosorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche [2,3].

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'utiliser un biosorbant d'origine végétal qui est les noyaux de Jujube en poudre pour éliminer le bleu Méthylène.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres qui se terminent par une conclusion.

Dans le premier chapitre, nous essayons de dresser un état des connaissances relatif au colorants textiles, leur classification, leur domaine d'utilisation et leur traitement.

Le second chapitre, présente des notions sur la biosorption et le phénomène d'adsorption ainsi sa classification, isotherme et cinétique.

Le troisième et le quatrième chapitre est consacré aux modes opératoires maintenues pour l'étude cinétique et d'équilibre de biosorption de bleu Méthylène par la poudre de Jujube, en mode batch. L'influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant sur la cinétique de biosorption, trois modèles d'isothermes modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin, ont été utilisés pour analyser les données expérimentales d'équilibre de biosorption ainsi obtenues, les résultats expérimentaux et les discussions qui en découlent.

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives utiles pour la continuation de ce travail.

## **I.1. Introduction**

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels [4].

De point de vue application il faut signaler que si l'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde 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 confection. Ces rejets sont toxiques pour la plupart des organismes vivants [5].

Les colorants sont employés aussi dans différents domaines comme: la coloration du papier, de cuir, des matières plastiques, vernis, peintures, encres, cosmétiques, fourrures, produits alimentaires et pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés de pH. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'adsorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autre groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes autochromes [5].

Il existe en effet, différents types de colorants : qui peuvent être classés : en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé, mordant etc) ; de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinoniqueect) ou de leur propriété (nuance des couleurs). De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, peryléneetc.) lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. La molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [5].



## **I.2. Historique**

Les premiers colorants connus sont ceux qui ont été utilisés dans les grottes de Lascaux, des colorants naturels (pigments minéraux) qui datent du paléolithique (vers 15.000 av JC). Vers 1500 av JC, les Egyptiens utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance. Jusqu'en 1850, tous les colorants utilisés dans l'alimentation étaient naturels (chlorophylle pour le vert, charbon pour le noir etc) [4].

En 1856, un jeune chimiste, William Henry Perkin (1838-1907) essaya de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme qui touchait les troupes anglaises stationnées en Inde. Ses essais l'amènèrent à oxyder un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine. Il obtint un précipité rouge-brun qui n'avait rien à voir avec la quinine mais qui éveilla la curiosité du chimiste. Il venait de découvrir un colorant de bonne qualité pour les textiles, qu'il appela pourpre d'aniline, ou mauvéine. Ce fut la gloire et la richesse pour Perkin. Il venait d'inventer le premier colorant synthétique utilisable par l'industrie [5].

En 1882, la jaune quinoléine fut le premier colorant alimentaire à être synthétisé. Dès lors, de nombreux autres colorants furent synthétisés, remplaçant peu à peu les colorants naturels [5].

## **I.3. Industrie textile**

Les matières textiles se rangent en deux classes, les fibres naturelles et les fibres chimiques [6]:

### **I.3.1. Les fibres naturelles**

D'origine végétale (les fibres cellulosiques comme le coton), animale (laine, soie) ; exp : la cellulose est un enchainement de cycles à un atome d'oxygène et cinq atomes de carbone portant des groupes  $-OH$  ou  $-CH_2OH$ . Le motif est nommé cellobiose.

### **I.3.2. Les fibres chimiques**

Renferment les fibres artificielles qui sont élaborées par transformation des fibres naturelles et les fibres synthétiques obtenues par synthèse chimique, le plus souvent à partir de dérivés du pétrole.

Une des premières fibres synthétiques obtenues est le nylon 6-6, sa synthèse a été mise au point par Carothers, dans les années 1930. C'est la société Du Pont de Nemours

qui en assure la fabrication industrielle.

## **I.4. La couleur**

La couleur est due aux longueurs d'onde que notre œil perçoit. Issue d'un spectre, ces longueurs d'onde proviennent d'une source lumineuse (le soleil). Notre œil a la capacité de percevoir des longueurs d'onde comprises entre 380 nm et 750 nm. Un composé chimique paraît coloré quand il absorbe, une énergie rayonnante correspondant au spectre visible. Dans ces conditions, la lumière transmise ou réfléchiée par un corps donné produit la sensation de couleur. Lorsqu'un composé absorbe une couleur c'est la couleur complémentaire qui est transmise exemple le verre jaune d'une ampoule électrique n'absorbe pas la lumière jaune ; Il absorbe le reste et ne laisse que la lumière jaune passer. Tableau récapitulatif [7].

### **I.4.1. Nature des colorants**

Les colorants ont le pouvoir pour donner une certaine couleur à un produit. Cette théorie a été proposée en 1876 lors du grand essor des recherches sur les colorants de synthèse. Le groupe d'atomes responsable de la coloration du composé s'appelle le chromophore. Il doit être associé à un auxochrome afin de fixer les molécules colorées sur le produit, le substrat [6].

L'absorption des radiations est due aux transitions électroniques entre les différentes orbitales moléculaires. Les longueurs d'onde absorbées correspondent à des différences d'énergie entre les orbitales. Le chimiste Witt a introduit la notion du pouvoir colorant. En faisant réagir des composés colorés avec de l'hydrogène, il constate une décoloration du composé. Witt en a déduit que toute molécule colorée renferme des groupes d'atomes insaturés, c'est à dire qu'ils possèdent une ou plusieurs liaisons doubles pour que le corps soit coloré, ces groupes d'atomes responsables de la couleur des colorants sont appelés groupes chromophores [8].

#### **a) Groupe chromophores**

Le groupe chromophore est le groupe qui donne la couleur du colorant, il est donc contenu dans tous les colorants. Il est possible de classer les colorants suivant leur groupe chromophore, il peut s'agir de dérivés [6]:

- Ethyléniques avec un ou plusieurs groupes ( $-C=C-$  ou  $CH_2-CH_3$ ) ;
- Carbonylés ( $-C=O$ )
- Nitrosés ( $-N=O$ )

- Azoïques (-N=N-).

L'influence des atomes chromophores est d'ailleurs renforcée si ceux-ci sont sous forme d'ions

### b) Groupe auxochromes

Les groupes auxochromes, qui permettent la fixation des colorants sur les substrats, sont essentiellement [6]:

- Des groupes acides (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -OH...), permettent aussi une meilleure solubilité dans l'eau.
- Des groupes basiques (surtout du -NH<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub><sup>-</sup> parfois).

Pour fixer les atomes chromophores sur le "substrat", les auxochromes peuvent par exemple utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire sous forme d'ion. En effet, leur électronégativité crée des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat.

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est "d'amplifier la couleur", c'est à dire d'élargir les bandes d'absorption. Ils peuvent le faire vers les petites longueurs d'ondes (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome)

**Tableau I.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [10].

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

## I.5. Interaction entre colorants et supports

Les liaisons entre les colorants et différents supports sont généralement classés en trois types différents [11] :

### I.5.1. Colorants à liaisons physiques

Comme leur nom l'indique, ces colorants développent avec leur support des interactions faibles de type Vander Waals ou liaison hydrogène. Ce sont des produits peu

couteux mais qui présentent l'inconvénient d'être peu résistant au lavage en raison de leur faible liaison avec le support. Ils sont utilisés sur des supports à base cellulosiques comme le coton ou la viscose. Le papier est donc sa principale utilisation.

### **I.5.2. Colorants à liaisons ioniques**

Il s'agit ici d'un type de colorant beaucoup plus répandu dans le monde de la teinture. En effet ; les liaisons ioniques sont beaucoup plus fortes et permettent donc un meilleur accrochage sur les supports. Il y a deux types de colorants ioniques, les colorants cationiques et anioniques. Par exemple, les colorants anioniques possèdent un groupe chargé positivement et se fixent donc sur des supports possédant des groupes terminaux cationiques. On peut citer par exemple l'acide picrique qui, en milieu acide, se fixe sur la soie qui est un support cationique.

### **I.5.3. Colorants à agrégats et précipités**

Ce sont des colorants de nature spéciale car ne développant pas de liaison avec leur support. Très cher, ces colorants justifient leur coût par une totale imperméabilité au lavage en raison de leur fonctionnement. En effet, le principe de ce type de colorant est le suivant :

- Le colorant est insoluble dans l'eau. On commence par ouvrir la fibre en utilisant un véhiculeur comme le bi phényle.
- Le colorant insoluble dans la fibre pénètre dans la fibre qui a été grossi par le véhiculeur. On évapore le véhiculeur par un chauffage, la fibre se referme et le colorant est emprisonné à l'intérieur.

## **I.6. Classification des colorants textiles**

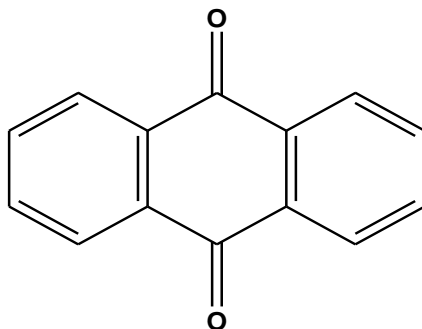
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

### **I.6.1. Classification chimique**

Dans le classement des colorants selon leur structure chimique il existe plusieurs types [5]:

**I.6.1.1. Colorants anthraquinonique**

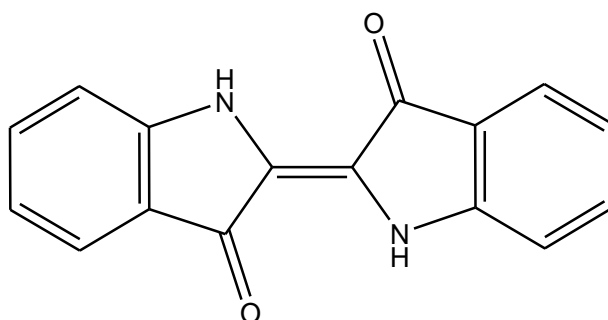
Sont d'un point de vue commercial, les plus importants. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



**Figure I.1:** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [5].

**I.6.1.2. Colorants indigoides**

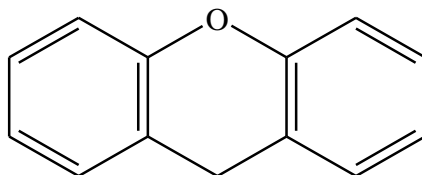
Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo.



**Figure I.2:** Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [5].

**I.6.1.3. Colorants xanthenes**

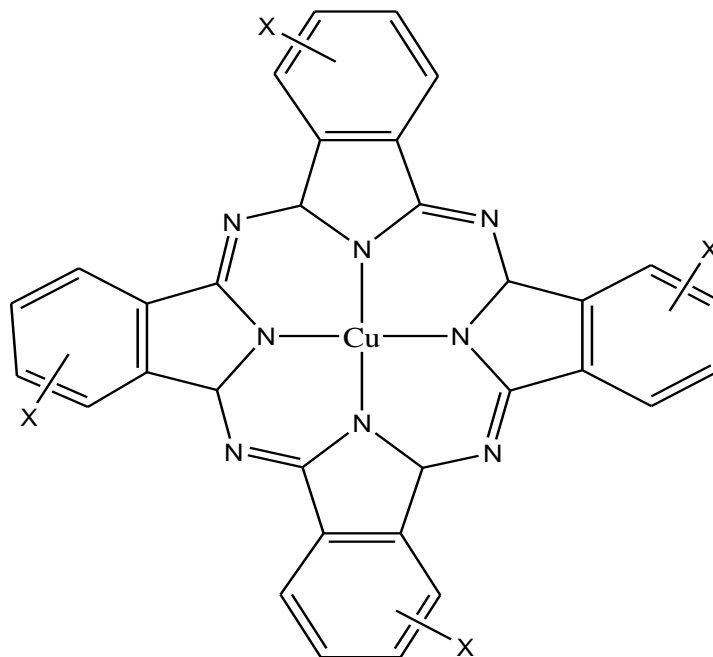
Le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



**Figure I.3 :** Structure moléculaire d'un colorant xanthène [5].

#### I.6.1.4. Phtalocyanines

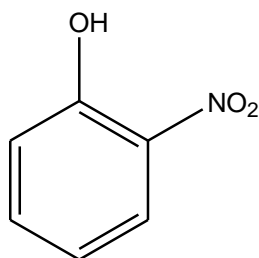
Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [11].



**Figure I.4 :** Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine [11].

#### I.6.1.5. Colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [5, 12].



**Figure I.5 :** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [12].

#### I.6.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses

fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome [5].

### I.6.2.1. Colorants acides ou anioniques

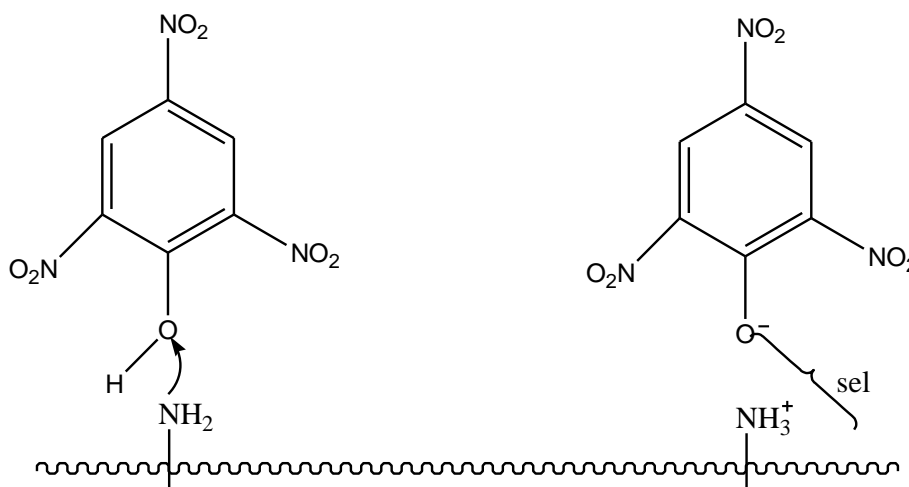
Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

### I.6.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

### I.6.2.3. Colorants directs

Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négative électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leurs molécules.

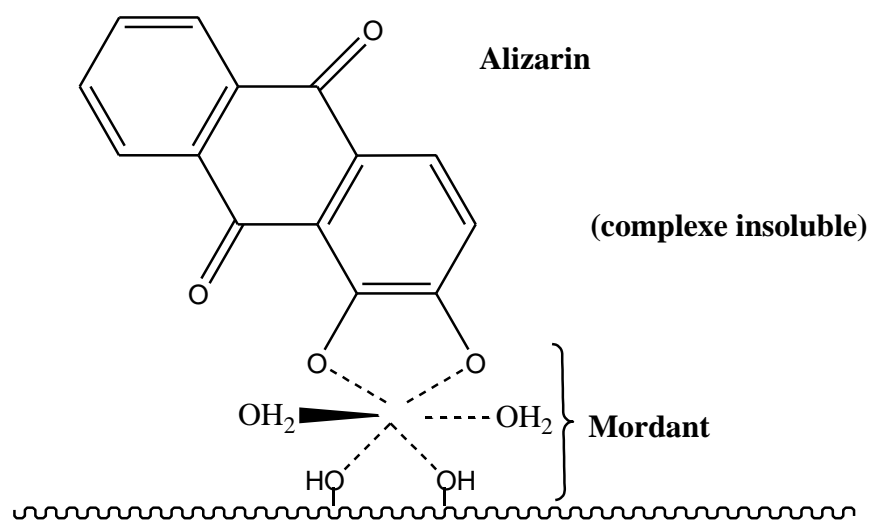


Fibre de laine ou soie

Figure I.6 : Comportement du colorant direct en présence des fibres [5].

### I.6.2.4. Colorants à mordants

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



**Figure I.7 :** Comportement du colorant à mordant en présence du textile [5].

#### I.6.2.5. Colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

#### I.6.2.6. Colorants disperse

Sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [5].

### I.7. Utilisation des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés :

- Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres.
- Teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Colorants pour les vernis à alcool, les résines et les vernisnitro-cellulosiques.
- Préparation des rubans de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur et crayons de couleur.
- Préparation des denrées alimentaires.



- Préparation des papiers carbone.
- Colorants pour les emplois médicaux.
- Teinture du papier.

### **I.8. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile**

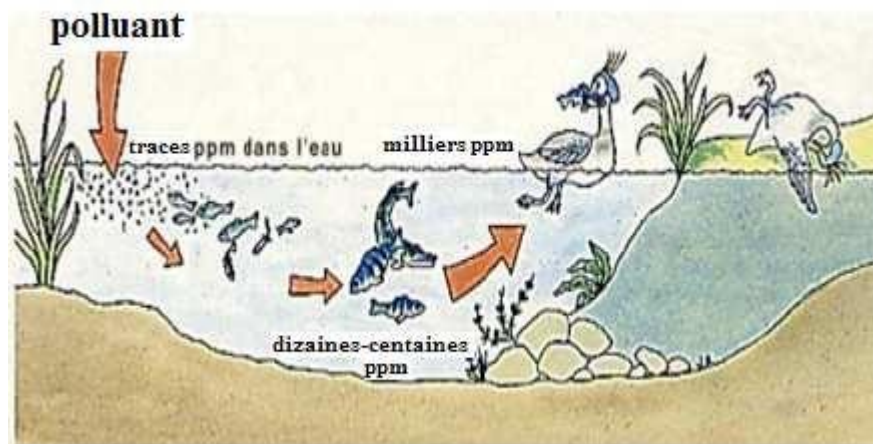
Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres impacts pour le traitement des eaux usées de ces industries sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives lors de certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, on dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [5].

### **I.9. Dangers des rejets textiles**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse. L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Ainsi les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles et cela est dû principalement à leur réactivité chimique. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (figure I-8) si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont. Leurs effets

mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [11].



**Figure I.8 :** Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau [11].

### I.10. Toxicité des colorants

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse. Les expériences réalisées sur des animaux ont révélé que nombreux sont les colorants toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par action du vent, infiltration des colorants dans les nappes phréatiques ou par la chaîne alimentaire. L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque des cancers [12].

En plus du problème de la toxicité que posent les colorants dans l'industrie textile, s'ajoute le problème de leur élimination soit par traitement physico chimique ou biologique à cause de leur non biodégradabilité.

### I.11. Traitements des colorants

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires de l'industrie textile se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivantes :

#### I.11.1. Méthodes biologiques

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; où les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [12].

### **I.11.2. Méthodes physiques**

#### **a) Adsorption sur charbon actif**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide [12].

#### **b) Filtration sur membranes**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre de pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [13].

### **I.11.3. Méthodes chimiques**

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les oxydants les plus utilisés sont l'ozone, le chlore, l'air et le permanganate de potassium. Leur action est très dépendante du pH et de la présence de catalyseur [14].

### **I.11.4. Méthodes physico-chimiques**

Il comprend la coagulation et la floculation caractérisée par l'ajout du lait de chaux et du sulfate de fer. L'inconvénient de ce type de traitement est la production des boues assez hydrophiles et non valorisables [14].

## **I.12. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le

domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20% des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

## **II.1. Introduction**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ou végétaux ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, le phénol ou autres composés comme les colorants textiles contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [15].

## **II.2. Définition et origines des biosorbants**

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x(H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériaux vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds [16]; [17]; la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants [18]; pour la fixation des ions métalliques les épiluchures de grenadier [19]; déchet de thé [20], cendre d'enveloppe de riz [21]; pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane [22], la sciure de bois [23], des écorces d'ail [24], marc de café [25], de papaye [26], des fibres marines [27]. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc [15].

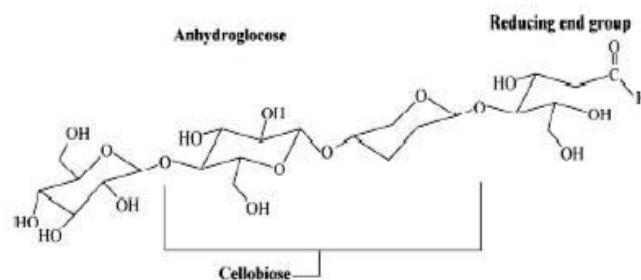
### II.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de quelques auteurs [27, 28], menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes. L'intérêt de ces composés viennent du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Le terme biomasse (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus des transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose).

#### II.3.1. Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (voir figure II.1). Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (n compris entre 200 et 14000) [15].



**Figure II.1 :** La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, l'acétylcellulose est le dimère [15].

### II.3.2. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agissent comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [15]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose (voir figure II.2).

**Figure II.2 :**  
des xylènes : (A)  
xylène de bois  
partielle de  
[15].

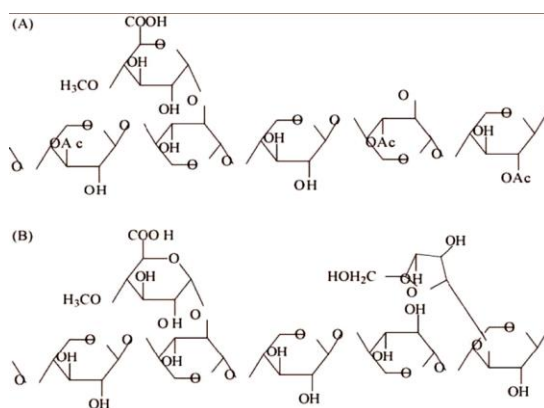
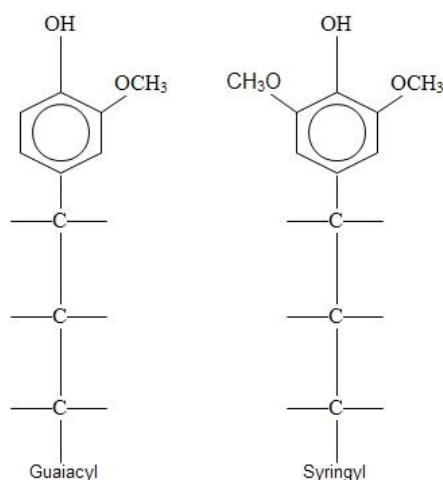


Illustration schématique  
structure partielle de  
dur et (B) structure  
xylène de bois tendre

### II.3.3. Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure (II.3).

Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants avec une forte résistance aux réactions chimiques.



**Figure II.3:** Illustration schématique des unités formant la lignine [15].

## II.4. Le phénomène d'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celle-ci sont [29] :

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.

L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'adsorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures cavernes ou capillaires.

L'adsorption est une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.

L'adsorption à l'interface soluté/solide peut aussi défini comme étant un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

### II.4.1. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types [30]:



**II.4.1.1. Chimisorption**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

**II.4.1.2. Physisorption**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol.

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

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

**II.4.2. Application**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, on cite :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;

- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse.

### II.4.3. Equilibre d'adsorption sur un solide

#### Comment l'adsorption a-t-elle lieu ?

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (figure II.4) :

**Etape 1** : Transfert de la particule → Très rapide.

**Etape 2** : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

**Etape 3** : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

**Etape 4** : Adsorption dans un micropore → Très rapide.

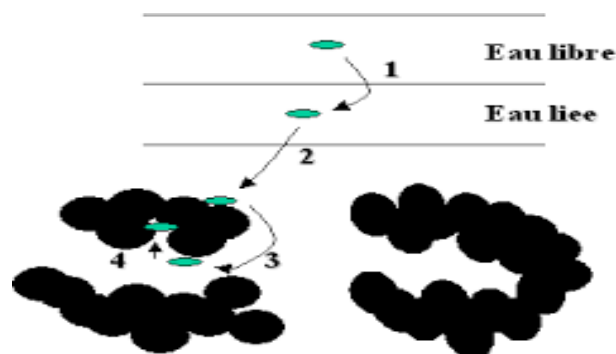


Figure II.4 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [29].

### II.4.4. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté

adsorbé par unité de masse d'adsorbant qu'où X/m et la concentration de soluté en solution.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [30].

La quantité de soluté adsorbé et le rendement d'élimination du colorant sont calculée à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Où :

C<sub>0</sub>: Concentration initiale du colorant (mg/L).

C<sub>e</sub> : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q<sub>e</sub> : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

R : Rendement d'élimination du colorant (%)

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume de la solution (L).

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [30].

**II.4.5.1. Classification des isothermes d'adsorption**

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.6) présente cette classification [29].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir [29].

- **Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

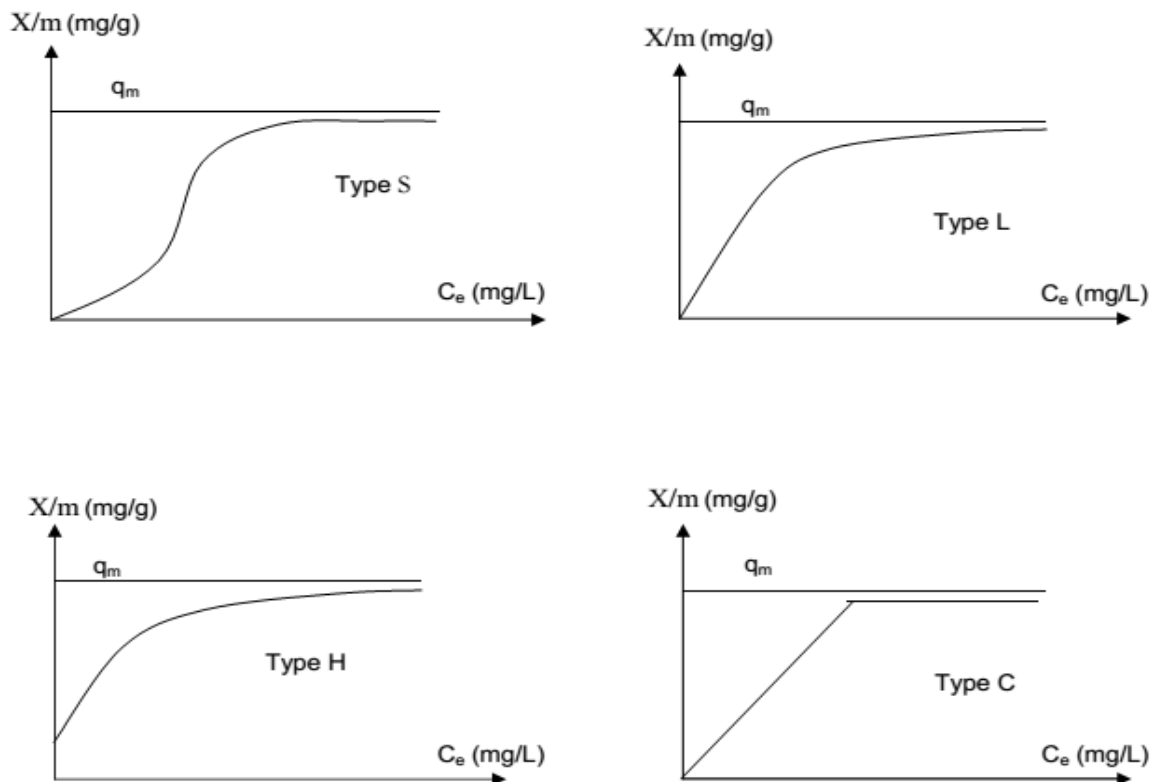
- **Classe H**

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

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les

molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.



**Figure II.5:** Les isothermes d'adsorption en phase liquide [29].

#### II.4.5.2. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

##### a) Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$q_e = k_f \cdot C_e^{n_f} \dots\dots\dots (II.3)$$

La forme la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + n_f \text{Ln}C_e \dots\dots\dots (II.4)$$

$k_f$  : Une constante relative à la capacité d'adsorption  $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$ , La constante  $n_f$ , de (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis [34] que des faibles valeurs de  $n$  ( $0.1 < n_f < 0.5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n_f < 1$ ) ou faible ( $n_f > 1$ ). La constante  $n_f$  est très souvent remplacé par  $1/n_f$  ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n_f$  (ou  $1/n_f$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

$C_e$  : Souvent exprimé en mg/L et  $q_e$  en mg/g.

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\text{Ln} k_f$

**b) Modèle de Langmuir**

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Leur relation est donnée par [31] :

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \dots\dots\dots (II.5)$$

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_{\text{max}}$  : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$C_e$ : Concentration du polluant à l'équilibre (mg/L).

$b$  : Constante liée à l'énergie libre d'adsorption.

$R_g$  : Représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [29] (**forme I**) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b \times q_{\max}} \times \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

)

• Selon la représentation de Weber [29] (**forme II**) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$  (forme I) ou  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_{\max}$  et  $b$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Une et une seule entité adsorbée par site ;
- Une énergie d'adsorption constante ;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai.

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel  $R_L$  de Hall [32] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

$b$  : constante de Langmuir (1/mg).

$C_0$  : concentration initiale (mg/L), Lorsque  $R_L$  est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , défavorable pour  $R_L > 1$  et irréversible si  $R_L = 0$ .

**c) Modèle de Temkin**

**Temkin et al., (1940)** ont considéré les effets de quelques interactions indirectes adsorbat/adsorbant sur des isothermes d'adsorption et ont proposé qu'en raison de ces interactions la chaleur de l'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue

linéairement avec le taux de recouvrement (Barka et al., 2011). L'isotherme de Temkin a été utilisée sous la forme suivante :

$$q_e = \left( \frac{RT}{b_T} \right) \ln(A_T C_e) \dots \dots \dots (II.9)$$

$$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e) \dots \dots \dots (II.10)$$

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \dots \dots \dots (II.11)$$

Où :

$b_T$ ,  $A_T$  et  $B_T$  sont des constantes d'isotherme de Temkin. En outre,  $T$  est la température absolue en K et  $R$  la constante des gaz parfaits : 8,314 J/mol.K.

**Tableau II.1** : Récapitulatif des isothermes proposées [29].

Isotherme	Expression non Linéaire	Expression Linéaire	Tracé
<b>Freundlich</b>	$q_e = k_F C_e^{n_f}$	$\ln q_e = \ln k_f + n_f \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
<b>Langmuir 1</b>	$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{(1 + k_L C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
<b>Langmuir 2</b>		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} k_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
<b>Temkin</b>	$q_e = \left( \frac{RT}{b_T} \right) \ln(A_T C_e)$	$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e)$	$q_e = f(\ln(C_e))$

## II.6. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact.

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

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [29] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (II.12)$$

Avec  $K_1$  la constante de vitesse du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_e$ ,  $q_t$  : les capacités d'adsorption à l'équilibre, et en fonction du temps [ $\text{mg d'adsorbat/ g}$



d'adsorbant],

respectivement. L'intégration de l'équation II.11 donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots \text{(II.13)}$$

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

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [29].

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots \text{(II.14)}$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots \text{(II.15)}$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [g/mg.min],  $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat/g d'adsorbant] et  $q_{e2}$  la constante liée à la cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre [mg de polluant/g de support].

**II.6.3. Modèle de la diffusion intra particule**

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [32] :

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots \text{(II.16)}$$

Avec  $k_{int}$  la constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule [mg/g.min<sup>1/2</sup>],  $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat/g d'adsorbant], t le temps [min].

La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

**II.7. Travaux antérieurs**

**Barka et al. 2011, [33]**, ont étudié la biosorption de deux colorants le bleu de méthylène (BM) et l'Eriochrome noir T (ENT) en milieu aqueux en utilisant un biosorbant à faible coût, naturel et écologique: *Scolymus hispanicus* L. Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich, Toth et Temkin. Le meilleur ajustement a été obtenu par le modèle de Toth ( $R^2 > 0,99$ ). Le modèle de Langmuir a également donné un bon ajustement des données expérimentales avec une capacité de biosorption maximale de 263,92 mg/g pour le bleu de méthylène et 165,77

mg/g pour l'Eriochrome noir T ( $R^2 = 0,98-0,99$ ). La biosorption des deux colorants est exothermique ( $\Delta H = -19,79$  kJ/mol pour le BM et  $-8,03$  kJ/mol pour l'ENT). La réaction a été accompagnée d'une diminution de l'entropie ( $\Delta S^\circ = -0,054$  kJ/mol pour le BM et  $-0,024$  kJ/mol pour l'Eriochrome noir). L'énergie de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) a augmenté de  $-4,04$  à  $-1,82$  kJ/mol et de  $-1,32$  à  $0,41$  kJ/mol respectivement pour le BM et l'Eriochrome noir lorsque la température a été augmentée de  $20$  à  $60$  °C.

**Belala et al. 2011, [34]**, ont réalisé un travail de recherche portant sur l'élimination du Bleu de Méthylène en milieu aqueux par biosorption en discontinu sur les noyaux de dattes et les déchets de palmiers. Les essais expérimentaux ont été effectués pour une concentration initiale en colorant de  $100$  mg/L, une dose du biosorbant de  $10$  g/L, un pH naturel ( $6,3$ ) et une température de  $20^\circ\text{C}$ . L'étude cinétique montre que le modèle du pseudo second ordre est bien corrélé pour le biosorbant utilisé. Les expériences relatives à la détermination des isothermes de biosorption sont réalisées dans des gammes de températures et concentrations initiales en colorant très étendues : ( $20-70$  °C) et ( $100-700$  mg/L). Les résultats des essais effectués ont montré que les valeurs expérimentales sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir, les capacités maximales de biosorption ont été estimées pour les noyaux de dattes et les déchets de palmiers à  $43,5$  et  $39,5$  mg/g, respectivement.

**M. Taghi Ghaneian et al. (2014) [35]**, ont étudié l'élimination du colorant Ractive Bleu 19 par les tiges de jujube en poudre. Les résultats des expériences de la biosorption en batch ont montré que l'élimination maximale se produit pour un pH =  $10$ , et avec un pourcentage d'adsorption maximale de  $77$  %. Le processus de la biosorption suit une cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre. Les paramètres cinétiques en fonction de la concentration initiale et de la température ont été utilisés pour décrire le comportement de la biosorption du Ractive Bleu 19 sur le biosorbant. Les données à l'équilibre ont été bien décrites par l'isotherme de Langmuir et Freundlich. Cette étude, montre qu'il est possible d'utiliser les tiges de jujube en poudre en tant qu'adsorbant pour l'élimination des eaux usées chargées en colorant.

**M. Daoud et al. (2014) [36]**, ont étudié l'adsorption de colorant Rouge S-maxa partir d'un charbon actif à base de noyau de jujubes, Les résultats de cette étude montrent que, le charbon actif étudié présente une grande capacité d'adsorption du Rouge S-Max par rapport au charbon actif commercial ( $q_{\text{max}}$  (mg/g) =  $121,95$ ;  $32,05$  respectivement) et les modèles de Langmuir et Freundlich sont applicables pour l'adsorption du polluant étudié, L'adsorption du Rouge S-Max est favorisée en milieu acide ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ). En fin l'étude

de la caractérisation du charbon actif NJAP par activation chimique au  $H_3PO_4$  à 475 °C, conduit à des charbons méso poreux, le rapport  $S_{més}/S_{tot}$  (%) atteint 96,90 % et à une valeur de la surface spécifique est égale à 1720.70 m<sup>2</sup>/g, par rapport au charbon actif CAC qui possède une texture microporeuse ( $V_{micro} / V_{tot}$  (%) = 68,20 %) et une surface spécifique de 1009,54 m<sup>2</sup>/g.

### **II.8. Conclusion**

D'après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, on peut conclure que l'adsorption solide- liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles. Cette caractéristique a encore été renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies, et qui ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels et des supports biologiques d'origine agricole, industrielle ou aquatique.

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques de colorant étudié qui est le Bleu de Méthylène, ainsi que les méthodes expérimentales et analytique, propres à la technique d'élimination du colorant par la biosorption.

### III.2. Réactifs utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

- Bleu de méthylène ..... $C_{16}H_{18}N_3SCl$
- Acide chlorhydrique..... HCl (1N).
- Hydroxyde de sodium.....NaOH(0,1N).
- Nitrate de potassium..... $KNO_3(0,01N)$ .

### III.3. Matériels utilisés

#### III.3.1. Appareillage électrique

- pH-mètre (Waterproof pH testr 30).
- Balance analytique FA2204B.
- Agitateur AGIMATIC-N.
- Etuve SELECTAP(Spain).
- Spectrophotomètre UV-2005 SELECTAP (Spain).
- Centrifugeuse AGIMATIC-N.

#### III.3.2. Verrerie

- Bêchers (50, 100, 500 mL)
- Eprouvettes (50, 100, 500 mL),
- Pipettes (5, 10, 15, 20, 25 mL),
- Fioles (50, 100, 200, 250, 500, 1000 mL),
- Cristallisoir,
- Tubes à essais.

#### III.3.3. Autres accessoires

- Cuve.
- Poires.
- Thermomètre.
- Barreaux magnétiques.
- Pissettes.
- Passoires.
- Spatule.

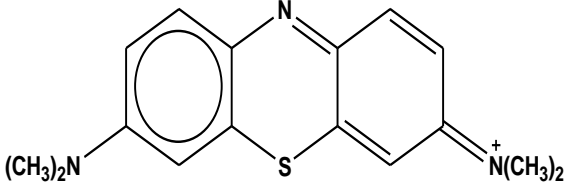
### III.4. Choix de colorant

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (III.1).

**Tableau III.1** : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Nom Usuel	Bleu de Méthylène
Formules brut	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure	
Masse Molaire	319,85 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

### III.5. Préparation des solutions

La solution mère en bleu de méthylène (500 mg/L) a été préparée par dissolution dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe

d'étalonnage de colorants a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles pour la technique expérimentale.

### III.6. Mode d'analyse

Dans la technique (biosorption), l'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions de colorants, à différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie.

#### III.6.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un SPECTROPHOTOMETR UV-2005 MODEL SULECTA relié à un microordinateur et pilote par le logiciel M. WARE BASIC.12. Les cellules sont en deux, avec un trajet optique de 1 cm.



**Figure III.1 :** Spectroscopie l'UV-visible.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV- visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer

des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

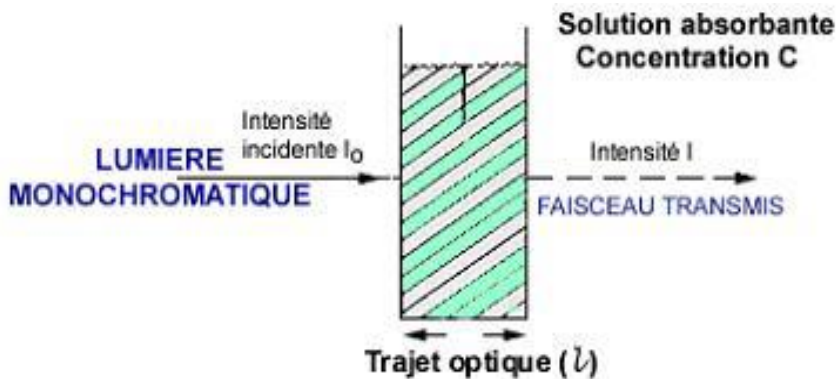
❖ **Domaine spectral**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties :

- Le visible : 800 nm - 400 nm
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

**Loi d'absorption de la lumière - loi de Beer-Lambert**

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse la solution colorée, une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.



**Figure III.2 :** Mécanisme de l'absorption de la lumière dans une solution colorée

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = k.C.l \dots\dots\dots(\text{III-1})$$

Avec :

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I<sub>0</sub> : Intensité du faisceau incident

k : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (L/cm.g)

C : Concentration massique du colorant dosé (mg/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm)

On peut écrire :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{.....(III-2)}$$

Avec :

$C = c / M$  : Concentration en quantité de matière (mol/L).

$L$  : Epaisseur de la cuve (cm).

$M$  : Masse molaire (g/mol).

$\varepsilon = M \cdot k$  : Coefficient spécifique d'absorbance molaire (L/(cm.mol)).

Le coefficient  $\varepsilon$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [3, 4]. L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé « domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage. Analyse du BM par spectrophotométrie UV/visible.

### III.6.2. Spectre du Bleu de méthylène

La figure (III.4) représente le spectre du Bleu de méthylène obtenu à pH naturel (environ de 5,80) de concentration 10 mg/L. Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 246 nm ( $\varepsilon = 16000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), 293 nm ( $\varepsilon = 33000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), et 663 nm ( $\varepsilon = 57750 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) [37].



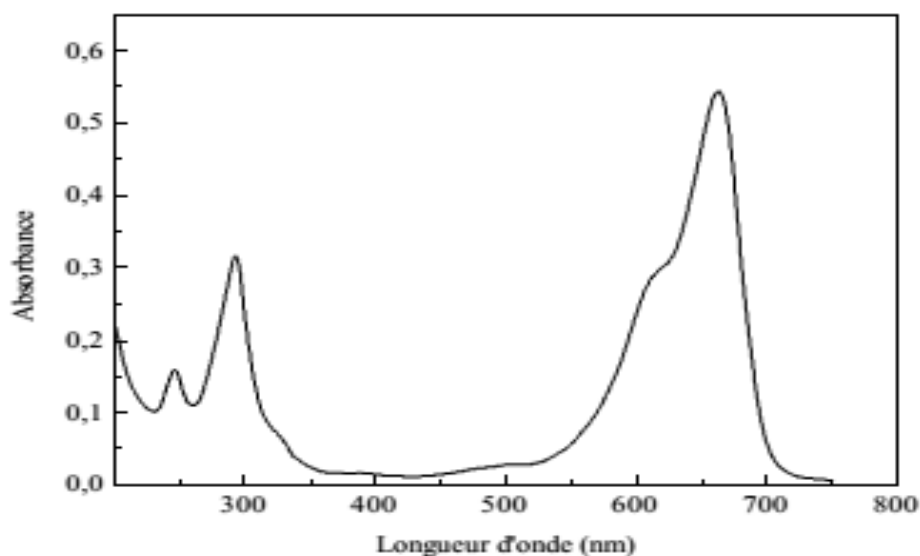


Figure III.4 : Spectre du bleu de Méthylène [37].

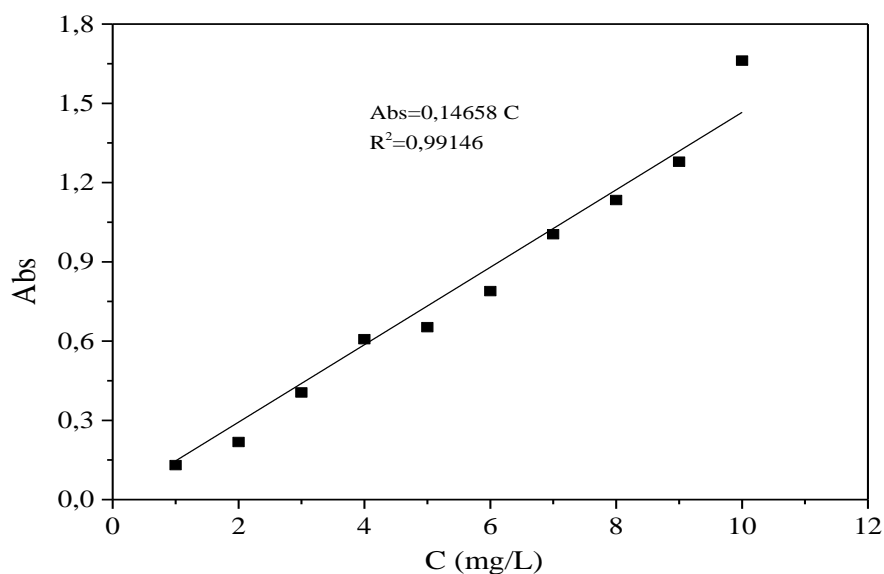


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de BM.

### III.7. Préparation du biosorbant

Le biosorbant utilisé est d'origine végétal, préparé à partir des noyaux de Jujubes qui ont été lavés abondamment à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Elles sont ensuite broyées (figure) par un broyeur mécanique et tamisées par un tamiseur pour retenir les particules inférieures à 315 µm.



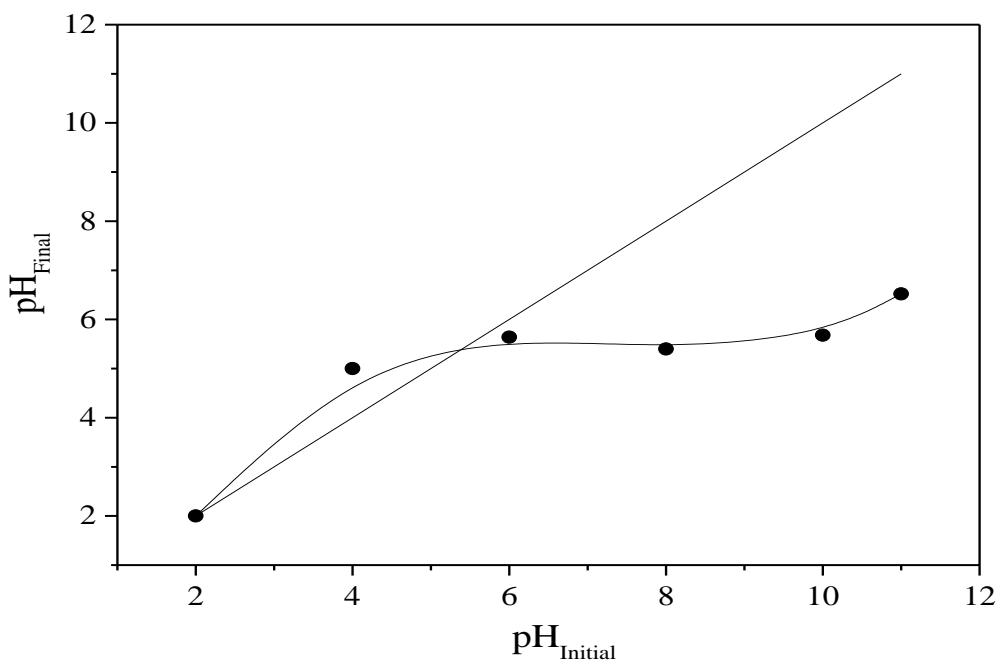
Figure

III.6

: Biosorbant issu de noyaux de jujubes.

### III.8. Détermination du point de charge nulle du biosorbant

Le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) du biosorbant a été déterminé par la méthode électrochimique citée par S. Altenor et al. [36] et boudechiche et al. 2016. Pour cela, on a placé 50 mL de solution de  $\text{KNO}_3$  0.01 M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 11) par addition de solution de NaOH ou  $\text{HCl}$  0.1 M. On a ajouté ensuite, à chaque bécher, 0.5 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 48 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point où la courbe  $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$  intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}} = 5,06$ .



Figu

re III.7 : Détermination du point de charge nulle du biosorbant.

### **III.9. Méthodologie expérimentale**

#### **III.9.1. Mode en batch**

Les expériences se sont déroulées en mode batch (dans un bêcher de 500 mL), à température ambiante (20 °C) et à une vitesse d'agitation de 700 tours/minutes. Il est à noter que le contrôle de température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs, pour assurer une bonne dispersion des particules solides des noyaux de jujube nous avons adopté la valeur de 2 g/L (ou 1 g/500 ml) pour le rapport solide/liquide.

#### **III.9.2. Démarche expérimentale**

En biosorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorants.
- L'introduction du biosorbant dans les différents erlenmeyers.
- La mise en agitation (700 tour/min) à température ambiante.
- Prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues, puis la centrifugation qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- Analyse la concentration résiduelle par spectrophotomètre UV/visible.

## **IV.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à la biosorption de Bleu de Méthylène sur les noyaux de Jujubes en poudre en système batch. Dans la première partie, Dans ce contexte, nous avons été amenées à évaluer l'influence des conditions opératoires sur le rendement d'élimination de BM en mettant le point sur :

- Le temps de contact ;
- La dose du biosorbant ;
- Le pH initial de la solution ;
- La concentration initiale du colorant ;
- La température du milieu.

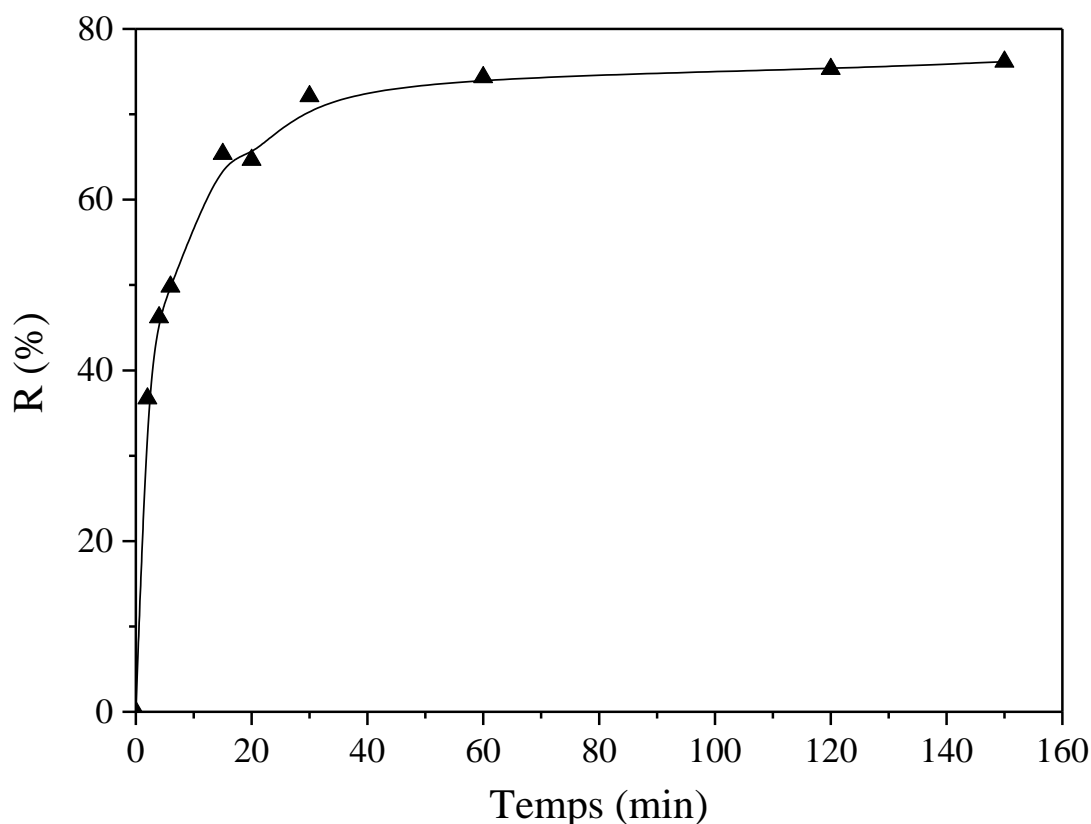
Dans une seconde partie, nous avons étudié les isothermes de biosorption. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués et comparés vis à vis de leur capacité à reproduire les isothermes de biosorption du colorant sur les noyaux de Jujubes en poudre pour simuler les données expérimentales. Ensuite, nous avons appliqué les différents modèles de réaction de surfaces telles que le pseudo premier-ordre et le pseudo second-ordre, et le modèle de diffusion intraparticulaire. Nous terminons cette partie de l'étude par l'examen de la faisabilité du processus de biosorption en déterminant les paramètres thermodynamiques.

## **IV.2. Etude paramétrique**

### **IV.2.1. Etude du temps de contact**

L'étude de la biosorption du Bleu de méthylène sur noyaux de Jujubes en poudre, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre de biosorption ou à un état de saturation du biosorbant par le colorant. Dans ce cas, la procédure expérimentale suivie est simple (Batch method) et consiste à mettre en contact, séparément 50 mg/L de Bleu méthylène, avec des noyaux de Jujubes en poudre à 1g/500 mL. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de BM, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction. Les résultats obtenus Figure (IV.1) à l'issue de ces expériences ont montré que le temps de contact de BM est de 30 min et il correspond à une élimination d'environ de 72 %. Ce qui démontre donc la forte affinité (ou fortes interactions de Van Der Waal) de BM

sur les noyaux de Jujubes. D'ailleurs ce fait est très bien perçu sur la figure où le rendement d'élimination maximum est rapidement atteint pour devenir ensuite constant par la formation d'un palier.

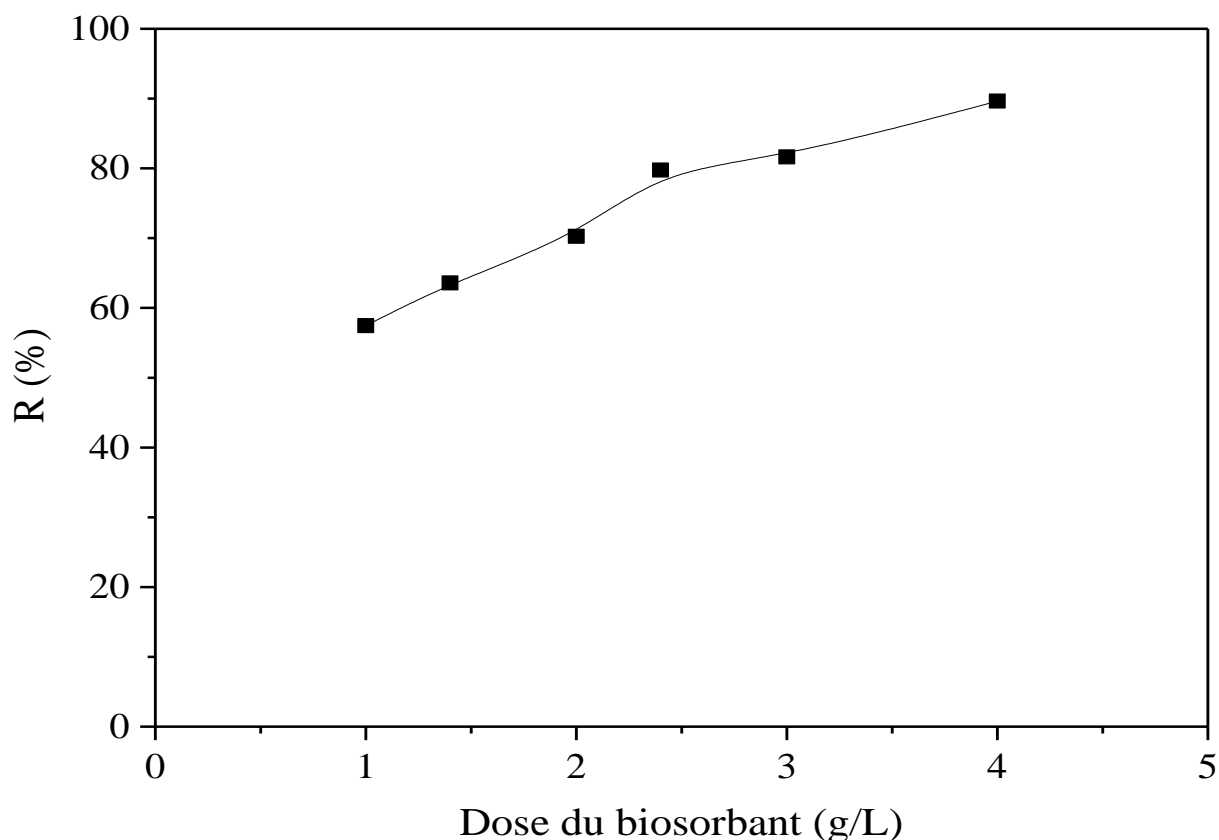


**Figure IV.1:** Etude du temps de contact. ( $[BM]_0=50$  mg/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, dose du biosorbant = 2 g/L, pH=5,80 et T =20 °C).

#### IV.2.2. L'influence de la dose du biosorbant

D'après la figure (IV.2), nous remarquons que pour une concentration initiale constante de BM 50 mg/L de V=500mL et pour un temps d'équilibre égal à 180 min, et une augmentation de la dose du biosorbant variant de 1 à 4 g/L.

Les résultats représentés sur la figure IV.2 montrent que pour une faible valeur de 1 g/L le rendement d'élimination du BM est minimal (R=57,45 %) et pour des valeurs de dose du biosorbant élevé (4 g/L) le rendement d'élimination du BM augmente d'une façon remarquable (R= 89,63 %) à des faibles valeurs de dose du biosorbant. Ce résultat pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité des sites de contact. Des résultats similaires ont été obtenues par [37,38].



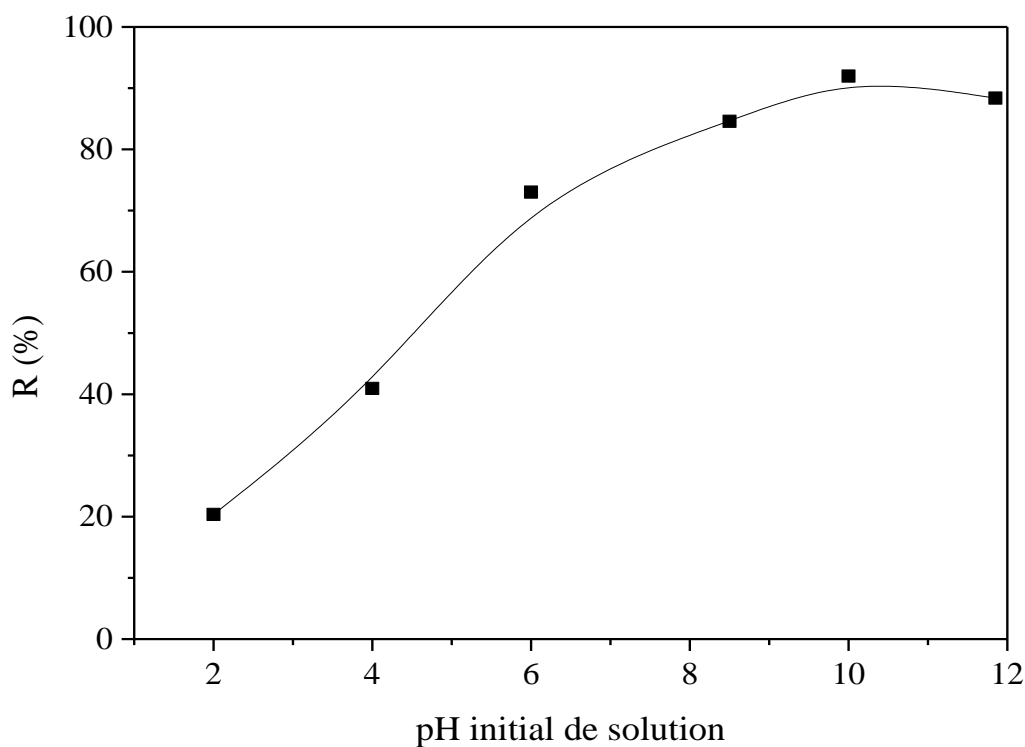
**Figure IV.2 :** Influence de la dose du biosorbant sur le rendement d'élimination du BM ( $[BM]_0=50$  mg/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact= 180 min, pH=5.80 et  $T=20^{\circ}\text{C}$ ).

### IV.2.3. L'influence du pH de la solution

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination, car il influence directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Dans ce cadre l'effet du pH sur le rendement d'élimination a été étudié. Au cours de l'étude expérimentale, le pH a été varié de 2 à 12. Les résultats montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur le rendement d'élimination est décelée. Les résultats obtenus pour les différentes valeurs de pH sont comme suit figure (IV.3).

A pH fortement acide (pH=2) : le rendement d'élimination est faible, il est de l'ordre de 20%. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des protons  $\text{H}^+$  est élevée en solution ce qui induit leur compétition avec les cations de BM (colorant cationique) pour les sites libres qui existent au niveau de la surface du biosorbant supposée chargée négativement ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}=5,47$ ). Donc il y a eu une répulsion électrostatique entre les cations BM et la surface qui a acquis une charge positive [39].

A pH= 4,6 et 8 : la concentration des protons  $H^+$  diminue par contre celle des cations BM reste constante avec le  $pH > pH_{pzc}=5,47$  surtout le pH 6 et 8, ce qui explique l'augmentation du rendement d'élimination de 32,64 jusqu'à 82%. Au-delà de  $pH = 8$ , le biosorbant est très efficace pour la décontamination et la courbe de figure (IV.3) de la biosorption passent à travers un maximum  $\sim 92\%$ , puis à  $pH = 12$  une diminution légère de rendement d'élimination. D'après ces résultats, le pH 10 est considéré comme un pH optimal donnant les meilleurs résultats de la biosorption de bleu méthylène. Ce pH sera utilisé dans le paramètre suivant (influence de la concentration initiale du BM). Des résultats similaires ont été rapportés par [40] pour l'élimination du BM sur le biosorbant.

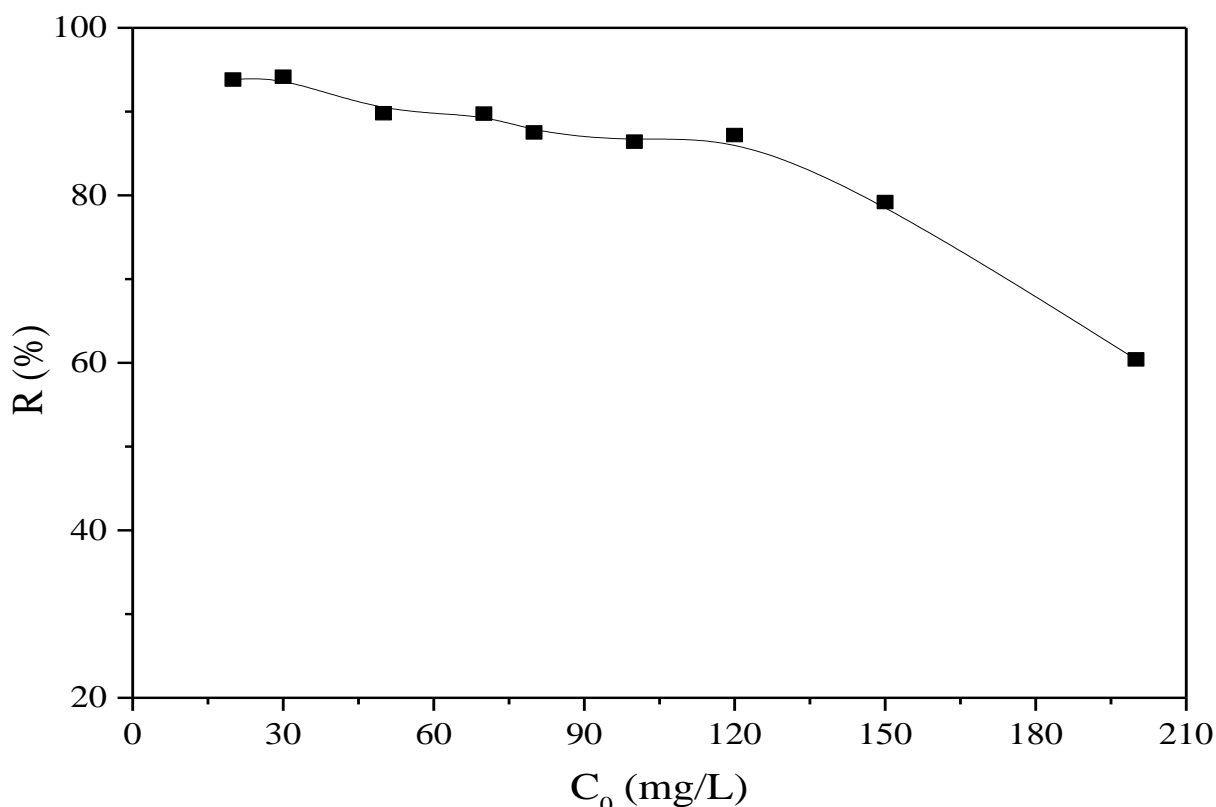


**Figure IV.3 :** Influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination du BM ( $[BM]_0=50$  mg/L, dose du biosorbant = 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min,  $T = 20$  °C).

#### IV.2.4. Influence de la concentration initiale du BM

L'examen de l'influence de la concentration initiale en colorant sur le rendement d'élimination de BM, a conduit à faire varier la concentration initiale de colorant (20 à 200 mg/L) tout en conservant la quantité de biosorbant constantes en solution (2 g/L).

Les résultats sont montrés sur la figure (IV.4) où il a été constaté que le rendement d'élimination le plus élevé (~ 94%) est obtenu pour une concentration initiale égale à 30mg/L. Contrairement aux cas des fortes concentrations ce qui entraîne un rendement d'élimination relativement faible (~ 60%), ce qui indique la saturation progressive du biosorbant.



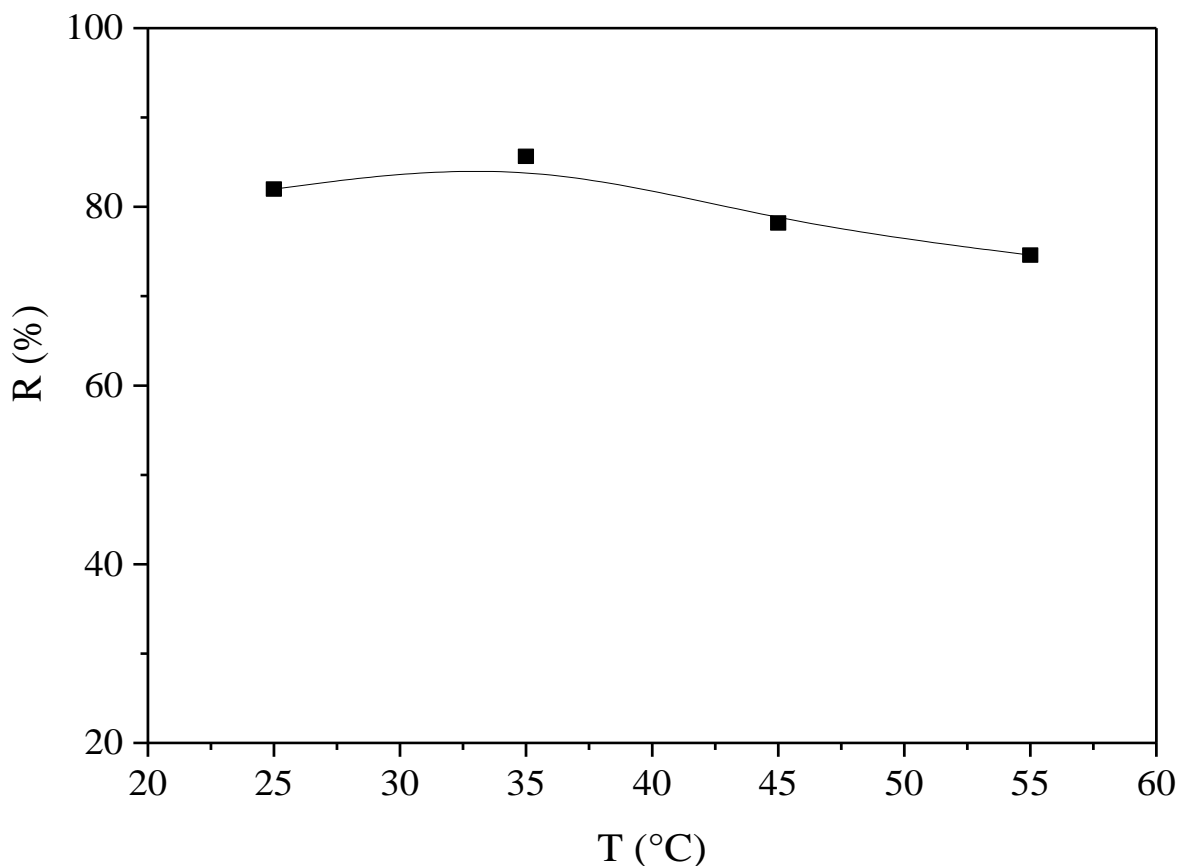
**Figure IV.4 :** Influence de la concentration initiale du BM sur le rendement d'élimination du BM. (pH =10, dose du biosorbant= 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, T =20 °C).

#### IV.2.5. Influence de la température

Les résultats indiquent que la biosorption s'est améliorée par une légère augmentation du rendement d'élimination du BM avec la montée en température dans l'intervalle [25-35 °C] d'où un rendement d'élimination égale à 85,64% figure (IV.5). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique de BM et par conséquent leur diffusion vers la surface du biosorbant [41]. Au-delà de la température 35 °C, le rendement d'élimination diminue à mesure que la température augmente [35-55 °C]. Ce qui traduit les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption [41]. Des résultats similaires ont été obtenus par



d'autres chercheurs. [42] ont examiné l'influence de la température sur la capacité de biosorption de deux colorants : Bleu de Méthylène et Eriochrome Noir T sur une biomasse végétale (*Scolymushispanicus* L.) pour des températures variant de 20 à 60 °C. Les résultats ont révélé qu'une augmentation de la température de 35 et 55 °C a un effet négatif sur le processus de biosorption.



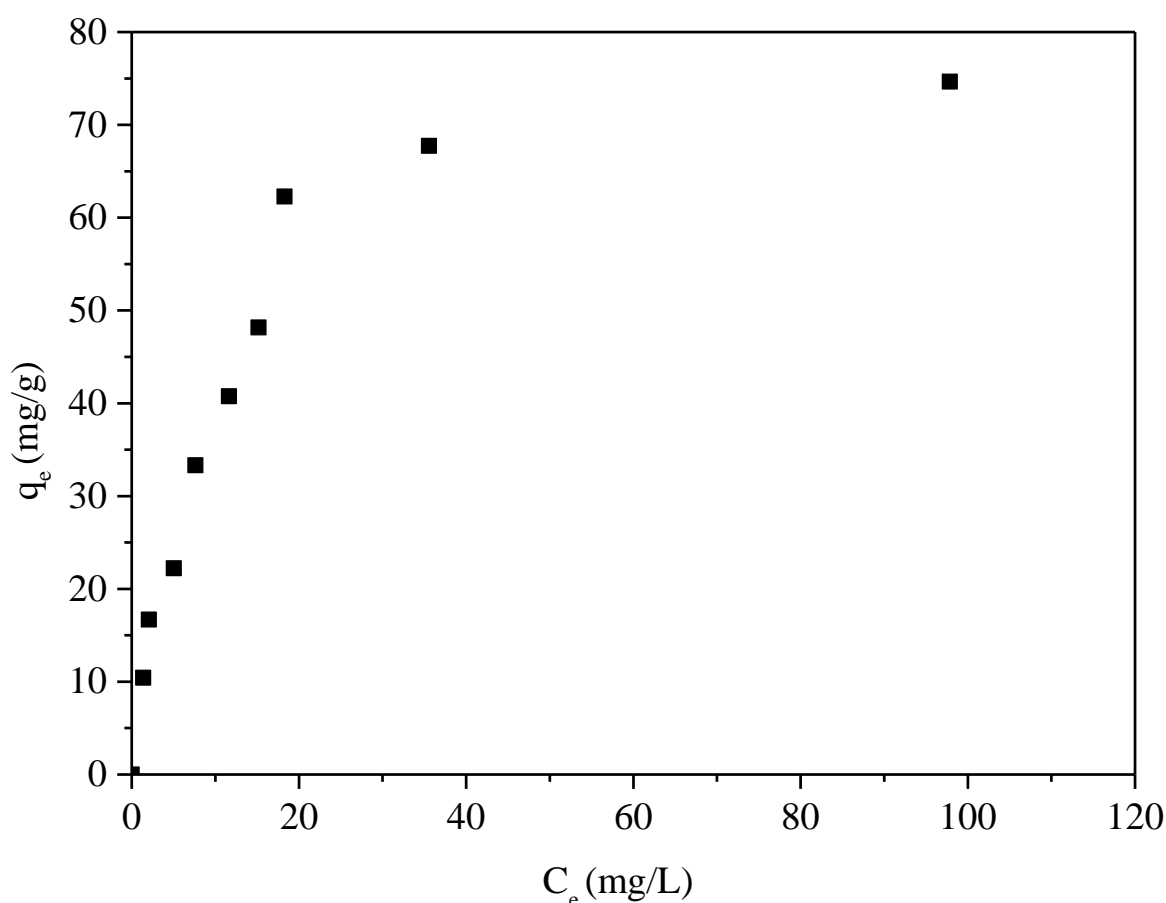
**Figure IV.5 :** Influence de la température sur le rendement d'élimination du BM ([C]=50 mg/L, pH =10, dose de biosorbant = 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, T =20 °C).

### IV.3. Modélisation avec les isothermes de biosorption

L'analyse et la conception d'un procédé de séparation par biosorption nécessite la détermination de données d'équilibre. Ces données permettent une modélisation mathématique à l'aide d'isothermes d'adsorption. Afin de connaître le modèle mathématique le plus approprié à notre étude, trois modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés et appliqués à nos résultats expérimentaux ; il s'agit des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin sous leur forme linéaire. Ces équations sont souvent utilisées en tant que relations empiriques entre la concentration d'un soluté adsorbé sur la surface de

l'adsorbant et la concentration de ce même soluté dans la solution en équilibre [43]. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène de sorption de BM sur la biomasse noyaux de Jujube en poudre. Ces isothermes sont établies à une température constante de 20°C et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

La représentation graphique d'isotherme d'adsorption de BM par le Jujube en poudre est illustrée sur la Figure (IV.6) partir de cette figure, nous constatons que l'isotherme de type L, ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant (eau distillée) et le BM pour occuper les sites de biosorption [44].

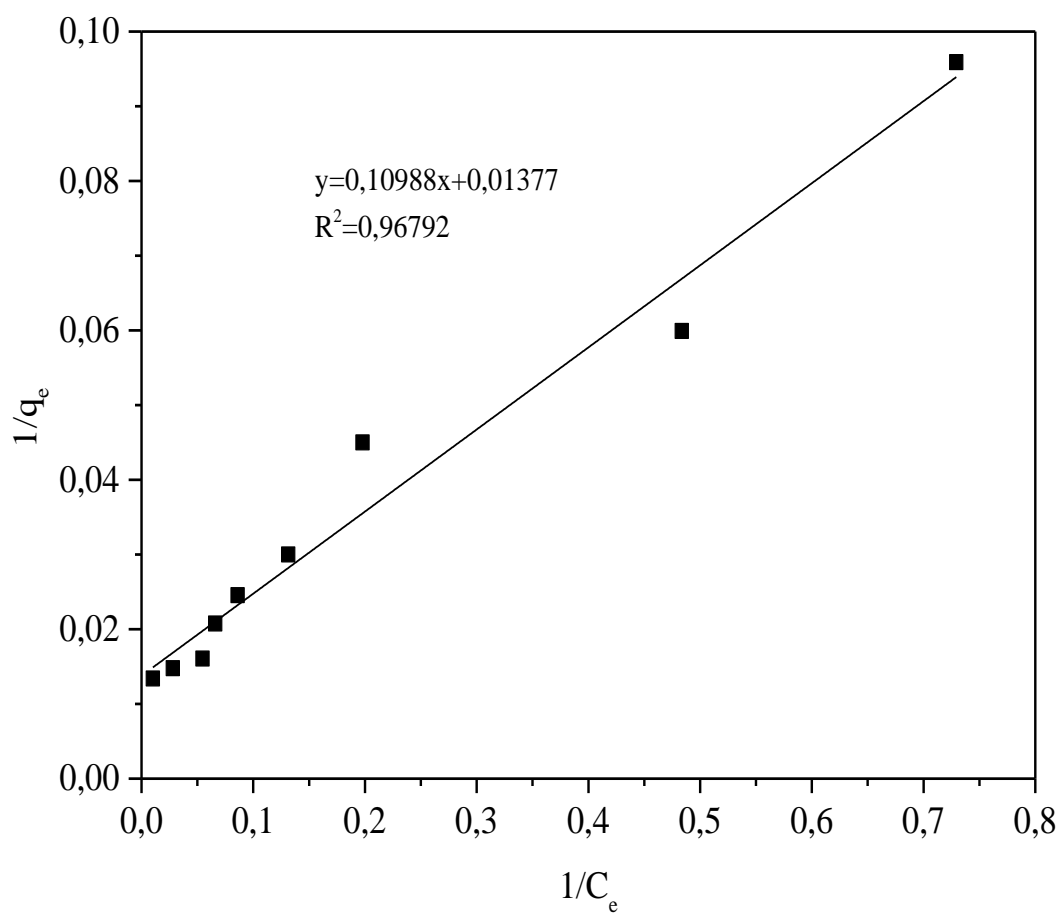


**Figure IV.6 :** Isotherme de biosorption du bleu de méthylène sur le Jujube en poudre.

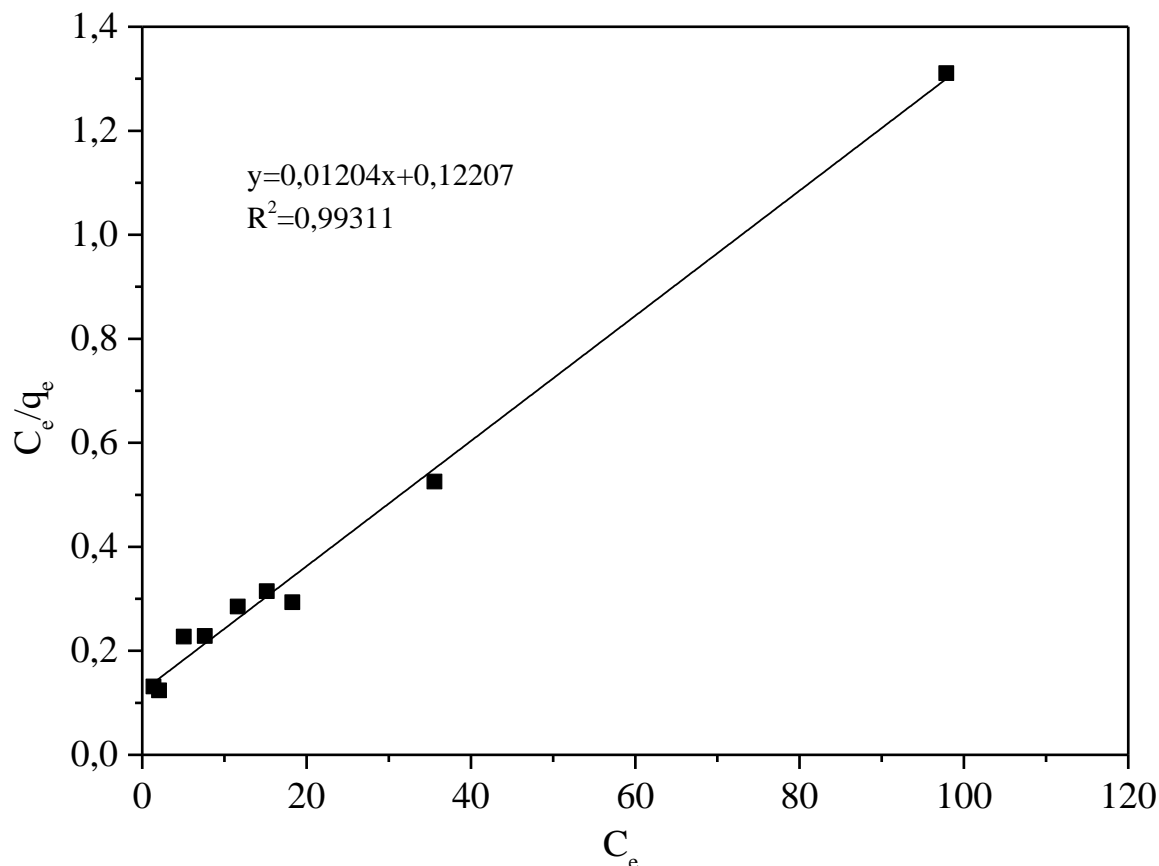
#### a) Application des modèles aux données expérimentales

L'application du modèle de Langmuir (1 et 2) pour la description d'isotherme de biosorption obtenue pour le BM permet de calculer la capacité de biosorption maximale du biosorbant vis à vis de colorant testé. La modélisation des isothermes de biosorption par l'équation de Langmuir (1 et 2) illustrée sur la Figure (IV.7) permet de déterminer la

capacité de biosorption maximale ( $q_{\max}$ ), le coefficient de Langmuir  $K_L$  et ainsi le coefficient de séparation  $R_L$ .

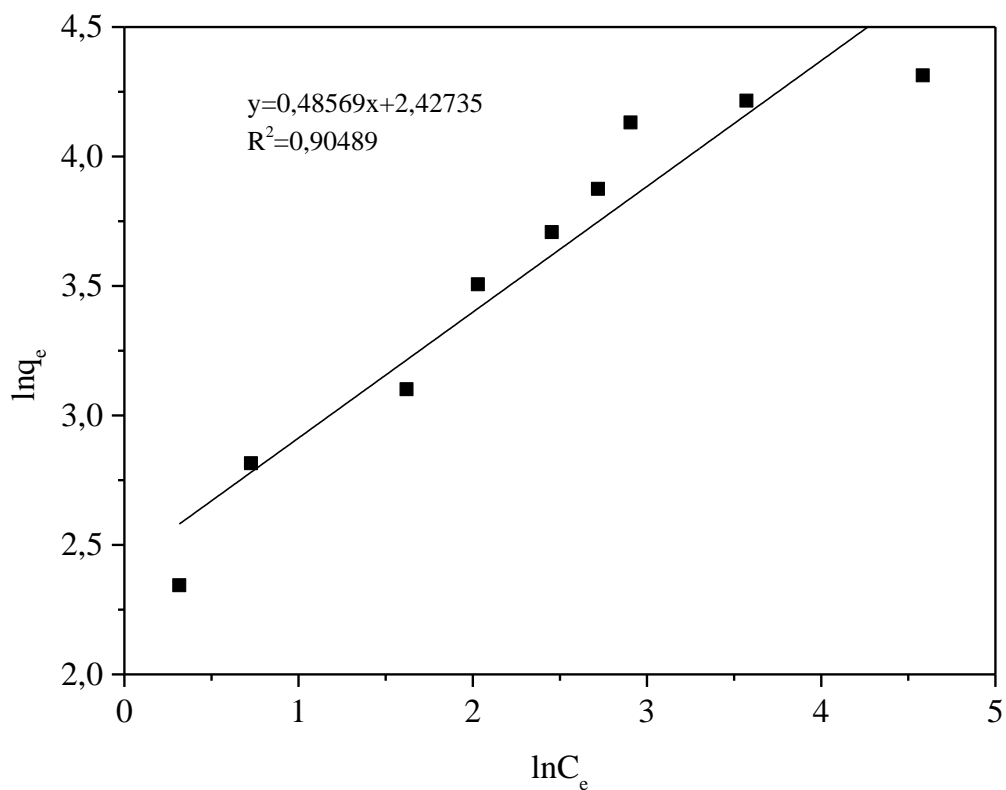


**Figure IV.7:** Isotherme de biosorption selon le modèle de Langmuir 1 BM (pH =10, dose du biosorbant= 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, T =20 °C).



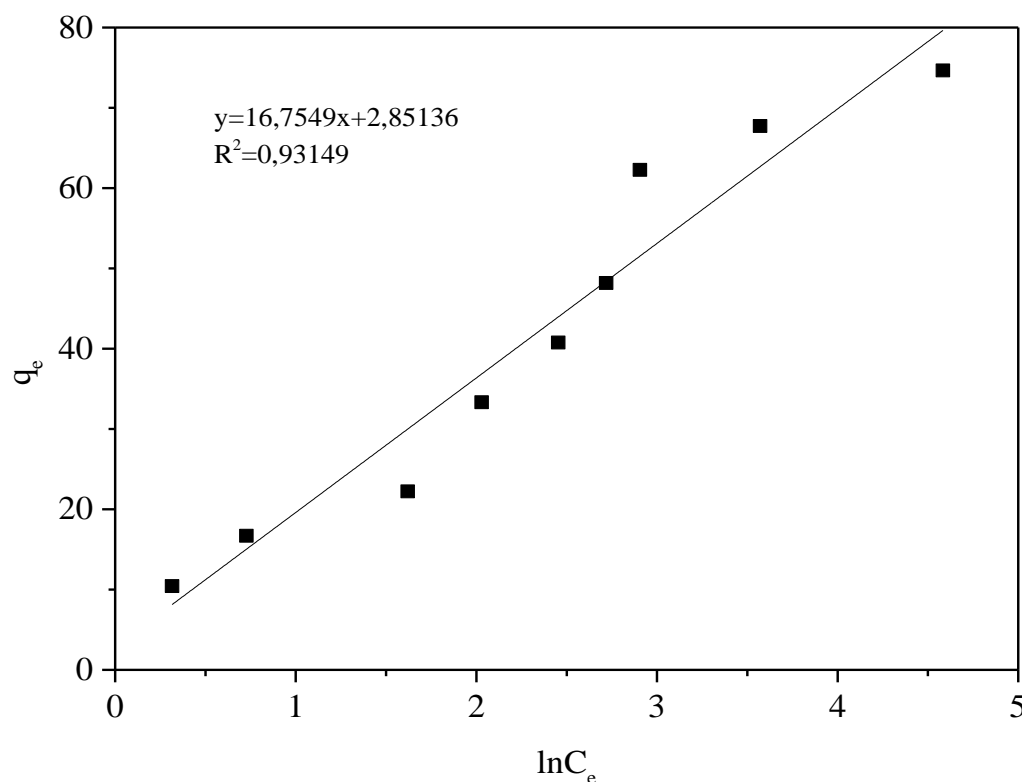
**Figure IV.8:** Isotherme de biosorption selon le modèle de Langmuir 2 (pH =10, dose du biosorbant= 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, T =20 °C).

L'application du modèle de Freundlich donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface du biosorbant, il est appliqué pour mesurer la capacité d'adsorption de la biomasse végétale vis à vis de colorant testé. La modélisation a pour but de calculer la constante  $K_F$  de Freundlich et le coefficient  $n$  respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite issue de la représentation de  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ . Pour les différentes concentrations étudiées, l'isotherme relative à BM est donnée sur la Figure (IV.9).



**Figure IV.9 :** Isotherme de biosorption selon le modèle de Freundlich (pH =10, dose du biosorbant= 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, T =20 °C).

L'isotherme de **Temkin** suppose que la diminution de la chaleur de biosorption est linéaire et que la biosorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. L'équation linéarisée (II.9) représentée sur la Figure (IV.10) permet de déterminer les constantes  $K_T$  et  $b_T$  de Temkin à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite, respectivement.



**FigureIV.10 :** Isotherme de biosorption selon le modèle de Temki (pH =10, dose du biosorbant = 2 g/L, vitesse d'agitation=700 tr/min, temps de contact=180 min, T =20 °C).

#### b) Résultats de la modélisation

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent de dresser le Tableau (IV.1) qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de détermination ( $R^2$ ) rendant compte de la plus ou moins bonne corrélation entre la fonction et sa variable associée. D'après les résultats présentés sur le tableau (IV.1). Nous pouvons constater que :

L'isotherme de biosorption du bleu de méthylène sur le Jujube est bien représentée par le modèle de Langmuir de forme 2 qui donne un coefficient de détermination (0,993) très proche de 1 avec une valeur de la capacité de biosorption maximale (83,06 mg/g) celle de  $R_L$  appartenant au domaine de validité entre 0 et 1.

**Tableau IV.1 :** Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour la biosorption de BM sur le Jujube en poudre.

Langmuir 1		
$R^2$	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )
0,96792	72,6216	0,1253
Langmuir 2		
$R^2$	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )
0,99311	83,0565	0,0986
Freundlich		
$R^2$	$n_f$	$k_f$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nF</sup>
0,90489	0,48569	11,32882
Temkin		
$R^2$	$A_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	$b_T$ (J mol <sup>-1</sup> )
0,9315	145,3904	1,1855

**Tableau IV.2:** Constante adimensionnel (coefficient de séparation  $R_L$ ) pour les différentes concentrations initiales du BM.

Concentration initiale du BM	$R_L$ -Langmuir 1	$R_L$ -Langmuir 2
20	0,285	0,336
30	0,210	0,253
50	0,138	0,169
70	0,102	0,127
80	0,091	0,113
100	0,074	0,092
120	0,062	0,078
150	0,051	0,063
200	0,038	0,048

Cette capacité de biosorption a été comparée à celles trouvées par d'autres chercheurs en utilisant d'autres adsorbants (Tableau IV.3). Nous pouvons dire que notre biosorbant présente une capacité raisonnable par rapport aux autres biosorbants.

**Tableau IV.3 :** Capacités maximales d'adsorption de colorant sur divers adsorbants

Adsorbat	Adsorbant	$q_{\max}$ (mg/g)	Références
----------	-----------	-------------------	------------

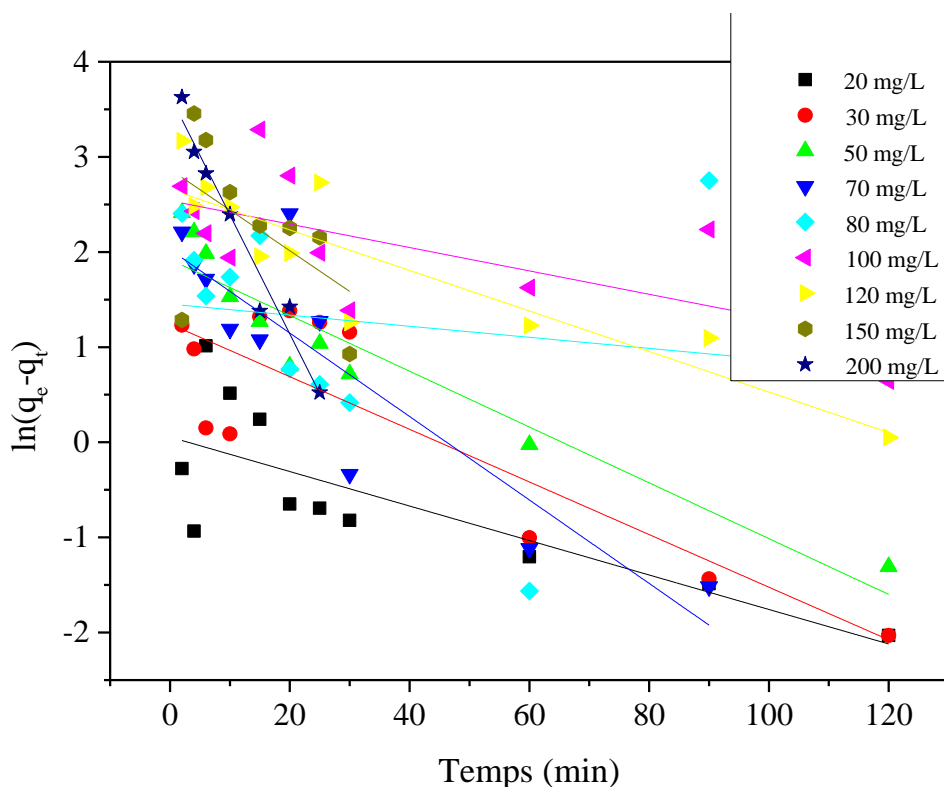
Cendres de bois brutes	Bleu de Méthylène	50	[39]
Fibres de noyau de palme	Bleu de Méthylène et Violet cristallisé	95,4 78,9	[24]
Algues	Bleu de Méthylène	78,5	[18]
Déchets de fruits	Bleu de Méthylène	44,70	[40]
Feuilles de l'arbre	Bleu de Méthylène	80,9	[33]
Charbon active à base de noyau de jujubes CNC Charbon active commercial CAC	Rouge S-MAX	121,95(CNC) 32,05 (CAC)	[36]
Noyaux de jujubes	BM	80,06	Notre étude

#### IV.4. Etude cinétique

La modélisation de la cinétique d'adsorption du BM s'effectue par application de trois modèles qui sont : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticules. Cette modélisation permet la compréhension du mécanisme de biosorption. Les résultats de la modélisation sont illustrés par les figures (IV.11 –IV.13).

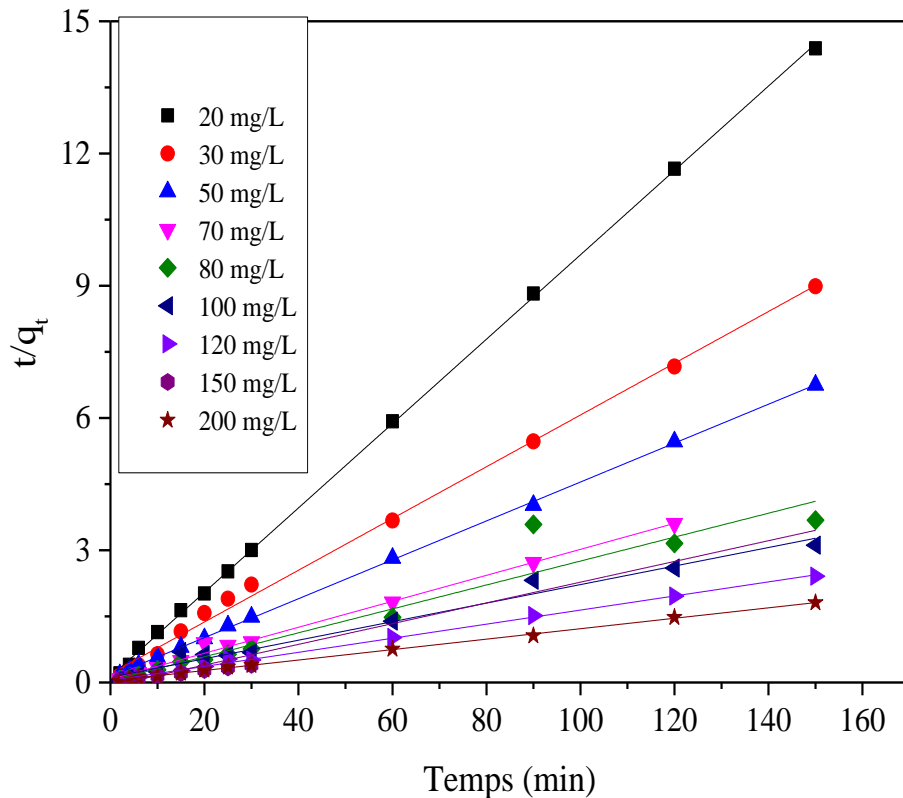
Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps (t) Figure (IV.11). Pour les concentrations étudiées (20, 30, 50, 70, 80, 100, 120, 150 et 200 mg/L), les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-premier ordre  $k_1$  et les coefficients de régression  $R^2$  sont données sur le tableau (IV.4). Les valeurs de  $R^2$  ont été trouvées relativement faibles et comprises entre -0,07 et 0,95. Le calcul de  $q_e$  pour les différentes concentrations montre que les quantités adsorbées de colorant sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que les résultats expérimentaux de la biosorption du BM ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.





**Figure IV.11:** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à la biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes en on poudre.

La figure (IV.12) illustre les résultats de l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre relatifs à la biosorption du colorant BM sur Le noyau de Jujubes en poudre. Les valeurs calculées des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-second ordre  $k_2$  et les coefficients de régression  $R^2$  sont données sur le tableau (IV.4). Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus de la biosorption décrit parfaitement par le modèle de pseudo-second ordre.

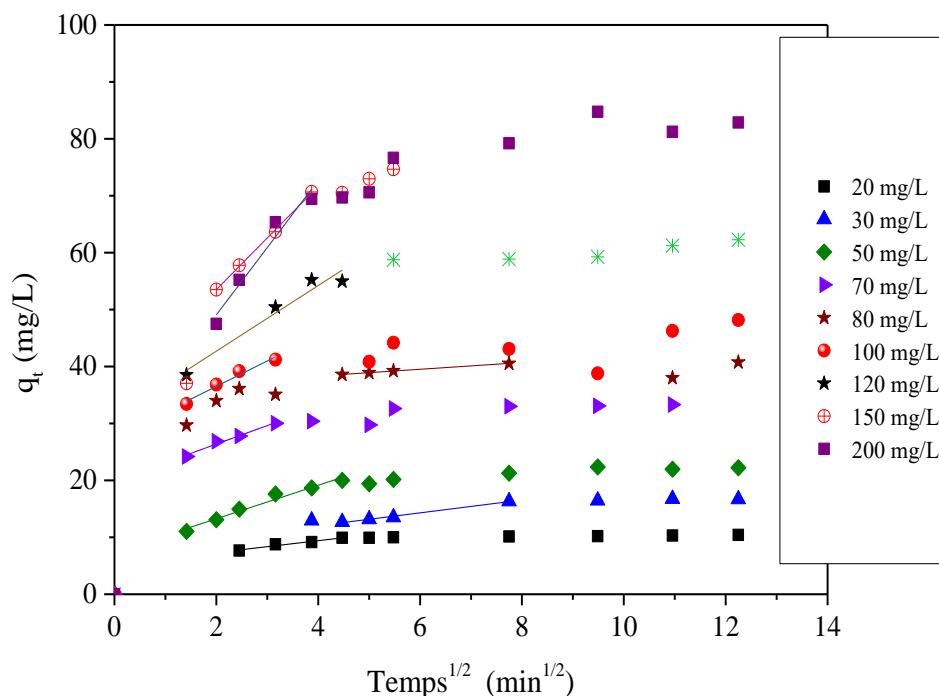


**Figure IV.12 :** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à la biosorption du BM sur les noyaux de Jujube.

Pour mieux comprendre le mécanisme de biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes en poudre, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (Weeber et Morris) l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée par eq(II.15)  $q_t = k_{int} \cdot t^{1/2}$  dans le cas de diffusion interne pour justifier l'étape déterminante du mécanisme. Les résultats de la modélisation sont illustrés par la figure (IV.13).

La linéarité présente l'étape de biosorption progressive ou diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme de biosorption qui suit l'étape de la biosorption instantanée ou biosorption sur la surface externe. Le tableau (IV.5) présente les constantes de diffusion intraparticulaire ( $k_{int}$ ) qui sont calculées en utilisant l'équation. Le colorant BM est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse biosorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne du biosorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de

diffusion. D'après le tableau IV.5, nous remarquons que la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire  $k_{int}$  et le constant C augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du BM. Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la capacité de biosorption en fonction de  $t^{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de biosorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse de biosorption [42]. Lorsque les courbes  $q_t=f(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ceci implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le mécanisme de biosorption [13]. Par conséquent, à la lumière des résultats obtenus, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler le mécanisme de biosorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.



**Figure IV.13 :** Modèle cinétique « de diffusion intraparticule » appliqué à la biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes.

Les tableaux (IV.4 et IV.5) résument respectivement les résultats relatifs à la modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre, de pseudo-premier ordre et du modèle intraparticules.

**Tableau IV.4 :** Résultats de la modélisation de la cinétique de biosorption du BM.

$C_0$ (mg/L)	$q_{eexp}$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo- second ordre		
		$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e cal}$ (mg/g)	$k_2$ (mg/g.min)	$R^2$	$q_{e cal}$ (mg/g)

20	10,427	$1,813 \cdot 10^{-2}$	0,5777	1,056	$6,936 \cdot 10^{-2}$	0,9997	10,449
30	16,694	$2,767 \cdot 10^{-2}$	0,7249	3,466	$1,734 \cdot 10^{-2}$	0,9968	17,035
50	22,227	$2,933 \cdot 10^{-2}$	0,8888	6,822	$1,443 \cdot 10^{-2}$	0,9997	22,660
70	33,322	$4,387 \cdot 10^{-2}$	0,7700	7,581	$1,171 \cdot 10^{-2}$	0,9945	33,933
80	40,755	$5,820 \cdot 10^{-3}$	-0,0717	12,666	$1,764 \cdot 10^{-2}$	0,9245	36,860
100	48,172	$1,229 \cdot 10^{-2}$	0,3707	4,275	$3,736 \cdot 10^{-3}$	0,9783	47,551
120	62,277	$2,130 \cdot 10^{-2}$	0,7864	14,278	$5,699 \cdot 10^{-3}$	0,9980	62,578
150	74,659	$4,278 \cdot 10^{-2}$	0,1398	17,624	$5,560 \cdot 10^{-3}$	0,9993	80,0
200	84,564	$1,251 \cdot 10^{-2}$	0,9510	38,140	$3,966 \cdot 10^{-3}$	0,9989	84,388

**Tableau IV.5:** Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.

$C_0$ (mg/L)	$k_{int}$ (mg/(g.min <sup>1/2</sup> ))	C (mg/g)	$R^2$
20	1,048	5,213	0,9706
30	1,129	7,524	0,9926
50	2,899	7,314	0,9908
70	3,251	19,876	0,9816
80	0,593	35,959	0,9994
100	4,466	27,579	0,9704
120	5,764	31,171	0,9539
150	9,069	35,377	0,9988
200	11,809	25,468	0,957

#### IV.5. Paramètres thermodynamiques

L'effet de la température sur le phénomène de biosorption a été étudié en variant ce paramètre de 25 à 55°C à l'aide d'un bain marie couplé par un agitateur mécanique pour maintenir la température à la valeur désirée. Les essais ont été réalisés en agitant 1 g des noyaux de Jujubes en poudre dans 500 mL de la solution du bleu de méthylène à 50 mg/L. Les résultats obtenus ont révélé que le rendement d'élimination diminue en augmentant la température, donc la biosorption est de nature exothermique. Des résultats similaires ont été obtenus par [42]. Lors de l'étude de l'adsorption du BM sur la sciure de cèdre. L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus de biosorption. Les paramètres tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimées à partir des constantes

d'équilibres à différentes températures. La variation d'énergie libre de la réaction de biosorption est donnée par :

$$\Delta G = -R_g T \cdot \ln K_d \dots\dots\dots(IV.1)$$

Où  $\Delta G$  est la variation d'énergie libre (kJ/mol),  $R_g$  est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol.K),  $T$  est la température absolue (K), et  $K_d$  est le coefficient de distribution (L/g).

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \dots\dots\dots(IV.2)$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculées à partir de l'équation de Van't Hoff comme suit :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{R_g T} + \frac{\Delta S}{R_g} \dots\dots\dots(IV.3)$$

Le tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$  Figure (IV.14) est une droite de pente ( $\Delta H/R$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $\Delta S/R$ ). Les paramètres thermodynamiques de la biosorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures Tableau (IV.6).

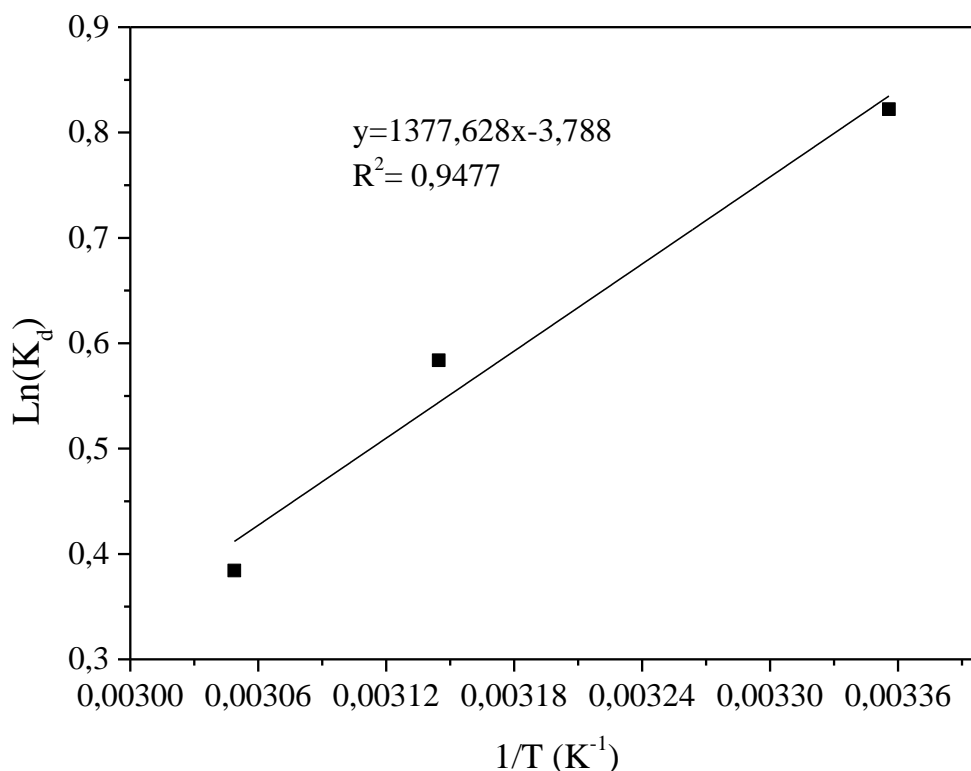


Figure IV.14 : Représentation de  $\ln(K_d)$  en fonction de la température ( $1/T$ ).

La nature exothermique du processus est confirmée par la valeur négative de l'enthalpie libre. Par ailleurs, la valeur de l'enthalpie est inférieure - 40 kJ/mol ce qui traduit une biosorption de nature physique. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que la biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes en poudre est spontanée [42]. La variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas la valeur de l'entropie est négative qui traduit la diminution du désordre à l'interface solide-liquide au cours de la biosorption ; c'est à dire les molécules du colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles contenues dans la phase liquide.

**Tableau IV.6 :** Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption du colorant BM sur les noyaux de Jujubes en poudre.

$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/(molK))
298 K	308 K	318 K	328 K		
-2,037	-4,109	-1,544	-1,048	-1,145	-0,031

#### IV.6. Conclusion

Cette étude a mis en évidence l'efficacité des noyaux de Jujubes en poudre pour éliminer le colorant bleu de méthylène en milieu aqueux. Ces résultats peuvent être résumés comme suit :

- ✚ Les rendements d'élimination du colorant cationique (Bleu de Méthylène) sur les noyaux de Jujubes en poudre sont optimales dans les conditions opératoires suivantes : des pH (10 et 12) ; une dose du biosorbant de 4 g/L ; des concentrations initiales en BM (20 et 30 mg/L) et à des températures de (25 et 35 °C).
- ✚ L'étude cinétique montre que le mécanisme de biosorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. Le tracé des isothermes de biosorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement la biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes en poudre avec une capacité de biosorption maximale 83,06 mg/g.
- ✚ Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que la biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes en poudre est un processus spontané et exothermique.

Les colorants sont utilisés dans des nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

Par le traitement d'adsorption, les molécules organiques sont éliminées d'une eau sans être modifiées. Le charbon actif largement utilisé en traitement des eaux polluées, mais compte tenu des inconvénients rencontrés lors de sa mise en œuvre ainsi que son coût élevé, il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention des colorants par biosorption sur un biosorbant d'origine végétal comme les noyaux de Jujubes en poudre. De tels sous-produits sont, pourtant, susceptibles de présenter un intérêt économique appréciable. Il est donc judicieux de valoriser. Cette solution permet d'éliminer le colorant à moindre coût.

Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser les conditions idéales pour une bonne biosorption du polluant étudié ; notamment, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration initiale et l'effet du pH de la solution examinée.

L'effet de quelques paramètres opératoires sur le rendement d'élimination du colorant a été étudié en utilisant une technique de biosorption en batch. Les résultats de l'étude cinétique pour l'élimination du bleu de méthylène sur les noyaux de Jujubes ont montré que le rendement d'élimination du BM est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 30 à 60 min de temps de contact. L'effet du pH de la solution, la dose du biosorbant, la concentration initiale en BM et la température ont aussi été examinés. Les conditions opératoires optimales suivantes ont été retenues : une gamme de pH de la solution (10-12) ; une dose du biosorbant (4 g/L) des concentrations initiales en BM relativement faible (20-30 g/L) et des températures (25-35 °C).

Les résultats ont été adaptés aux modèles cinétiques et aux isothermes de biosorption. La cinétique de biosorption a été bien décrite par le modèle du pseudo second-ordre. Les isothermes de biosorption simulées sont très correctement décrites par les modèles de Langmuir, La capacité maximale de biosorption atteinte est de : 83,06 mg/g. Donc on peut conclure que cette étude a démontré que les noyaux de Jujube en poudre peuvent être utilisés comme nouveau biosorbant pour le traitement des eaux.

L'étude de l'effet de la température a permis d'examiner la faisabilité du processus de biosorption du point de vue thermodynamique. En effet, les résultats obtenus ont montré que la biosorption du BM sur les noyaux de Jujubes en poudre est spontanée, exothermique et de nature physique.

A l'issue des résultats décrits tout au long de ce travail. Dans le futur, nous comptons réaliser les travaux suivants :

- Préparation d'un charbon actif, matériaux à grande capacité d'adsorption, par activation chimique des noyaux de Jujubes.
- Montrer que l'abondance naturelle de ce déchet d'origine végétal pourrait offrir un nouveau biosorbant et contribuer à la dépollution des eaux de rejet.
- Elaboration d'un plan d'expérience pour l'étude paramétrique des paramètres influant sur le rendement d'élimination pour un gain de temps et de produits afin de tester toute la série des colorants les plus utilisés.
- Le traitement de solutions modèles simulant un effluent réel et par la suite traiter un effluent réel type.



## Références Bibliographiques

- [1] S. Colombani-Bosinco, « Elimination Du Chrome Hexavalent Par Adsorption Et Adsorption-Réduction Sur Biomatériaux. Applications Au Traitement Des Eaux ». Thèse De Doctorat, Université De Pau Et Des Pays De L'adour, 1997.
- [2] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni , « Essais D'élimination D'un Colorant Basique En Solution Aqueuse Synthétique Par Certains Matériaux Déchets Traités». Mémoire De Fin D'études Deua Chimie, Université De Tlemcen, 2010.
- [3] A. Abouzaid, « Etude De Différents Traitements Des Effluents De L'industrie Textile». Thèse De Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [4] F. Ararem « Synthèse Et Caractérisation De Biopolymèresapplication Au Piégeage De Colorants» Mémoire De Magister, Université D'oran Es-Sénia,2011.
- [5] E. Z.Guivarch « Traitement Des Polluants Organiques En Milieux Aqueux Par Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée "Electro-Fenton" Application A La Minéralisation
- [6] S.Kacha «Valorisation Des Bentonites Algériennes Application En Traitement Des Eaux Résiduaire De L'industrie Textiles » Mémoire De Magistère Institut Des Sciences Exactes ; Université De Bel-Abbes. 1994
- [7] R.P Errin, J.P. Scharff,« Chimie Industrielle »2<sup>ème</sup> édition , Paris,1991.
- [8] K.Jean-Charles, L'accrochage Des Colorants Sur Les Supports Textiles .3<sup>ème</sup> édition ,2009.
- [9] Y.Fu , T.Viraraghavant. « Fungal De Colorization Of Dye Wastewater: A Review ».Bioresearches Technology 97. .251-262 (2001)
- [10] J. Mesplède. J. L. Queyrel. Solutions Aqueuses. Précis De Chimie, Volume 9, Ed. Bréal. 1994.
- [11] Inrs "Dermatoses Professionnelles Aux Colorants", Document Pour Le Médecin De Travail, 2004.
- [12] P. Servais. La Matière Organique Dans Les Milieux Naturels. Presse De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussées, Octobre 1999.
- [13] N.Barka ; « L'élimination Des Colorants De Synthèse Par Adsorption Sur Un

Phosphate Naturel Et Par Dégradation Photocatalytique Sur  $\text{TiO}_2$  Supporté » ; Thèse De Doctorat ; Université Ibn Zohr Faculté Des Sciences Agadir ,2008.

- [14] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental Study On Intergrate Membrane Processes In The Treatment Of Solutions Simulating Textile Effluents, Energy And Exergy Analysis, Desalination, 1990.
- [15] Khalfaoui Amel Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux Peaux D'orange Et De Bananethese Du Doctorat Université Mentouri De Constantine, 2012.
- [16] Ayhan Demirbas, "Heavy Metal Adsorption Onto Agro-Based Waste Materials: A Review", Journal Of Hazardous Materials 157, 220–229 (2008).
- [17] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, "Equilibrium And Kinetic Studies In Adsorption Of Heavy Metals Using Biosorbent: A Summary Of Recent Studies", Journal Of Hazardous Materials, 162, 616–645 (2009).
- [18] C. H. Costa, B. Z. Dos Santos, A. P. G. Yamamura And M. Yamaura, Adsorption Isotherm Of Uranyl Ions By Fish Scales Of Corvine, International Nuclear Atlantic Conference - Inac, Rio De Janeiro, R.J., Brazil, September 27 To October 2, (2009).
- [19] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A Review Of Potentially Low-Cost Sorbents For Heavy Metals, Water Res. 33, 2469–2479 (1999).
- [20] S. Chaiyasith, P. Chaiyasith, C. Septhu, Removal Of Cadmium And Nickel From Aqueous Solution By Adsorption Onto Treated Fly Ash From Thailand, Thammasat. Int. J. Sci. Technol. 11, 13–20 (2006).
- [21] Mi-Hwa Baek, Christianah Olakitan Ijagbemi, Se-Jin O, Dong-Su Kim, Removal Of Malachite Green From Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean, Journal Of Hazardous Materials 176, 820–828 (2010).
- [22] Zhu B., Fan T., And Zhang, D., Adsorption Of Copper Ions From Aqueous Solution By Citric Acid Modified Soybean Straw, Journal Of Hazardous Materials. 153, 300–308(2008).
- [23] Amarasinghe, B.M.W.P.K. And Williams, R. A., Tea Waste As A Low Cost Adsorbent For The Removal Of Cu And Pb From Wastewater, Chem. Eng. J., 132, 299–309 (2007).
- [24] K.G. Sreejalekshmi, K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan, Adsorption Of Pb(II) And Pb(II)-Citric Acid On Sawdust Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Isotherm Studies, Journal Of Hazardous Materials 161, 1506–1513, (2009).

- [25] Indra D. Mall, Vimal C. Srivastava, Nitin K. Agarwal, Removal Of Orange-G And Methyl Violet Dyes By Adsorption Onto Bagasse Fly Ash kinetic Study And Equilibrium Isotherm Analyses, *Dyes And Pigments* 69, 210-223 (2006).
- [26] G.Tana, H.Yuana, Y.Liub, D.Xiao, Removal Of Lead From Aqueous Solution With Native And Chemically Modified Corncobs, *Journal Of Hazardous Materials* 174, 740–745 (2010).
- [27] G.Huamán, L.Maria Souza, M.Leonardo, G.Adolfo Saavedra Pinto, Biosorption Of Cadmium By Green Coconut Shell Powder, *Minerals Engineering* 19, 380–387 (2006).
- [28] Donghee Park, Seong-Rin Lim, Yeoung-Sang Yun, Jong Moon Park, Reliable Evidences That The Removal Mechanism Of Hexavalent Chromium By Natural Biomaterials Is Adsorption-Coupled Reduction, *Chemosphere* 70, 298–305 (2007).
- [29] Nora Sedira Etude De L'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [30] A. El Gaidoumi A, A. Chaouni Benabdallah A, A. Lahrichi B, A. Kherbeche A, et Quot; Adsorption Du Phénol En Milieu Aqueux Par Une Pyrophyllite Marocaine Brute Et Traitée&Quot;, *J.Master. Environ. Sci* 161, 1507–1514, (2009).
- [31] F Salmane, & Quot; Etude De L'adsorption En Mélanges Binaires Des Colorants Cationiques Sur Une Argile Organophile Pontée Au Titane&Quot;, Mémoire De Magister Spécialité : Génie Des Procédés, Alger, Juil, 2011.
- [34] Z. Belala, Gwenaëlle Trouvé cBiosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies *Desalination* 271 80–87 (2011)
- [35] M.Taghi L.Ghaneian, M.Hassan Ehrampoush<sup>1</sup>, F.Sahlabadi, Reactive Blue 19 Dye Adsorption Behavior on Jujube Stems Powder from Synthetic Textile Wastewater: Isotherm and Kinetic Adsorption Studies, *Journal of Community Health Research*.; 3(1):67-78 (2014)
- [36] M. Daoud et O. Benturki Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile *Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa* 155 – 162 (2014)
- [37] N. Boudechiche, H. Mokaddem, Z. Sadaoui,. Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *M. Int J Ind Chem Trari* 1-14 (2016).

- [38] R. Han, W.Zou, W.Yu, S.Cheng, Yuanfeng W.Jieshi. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials* 141, 156–162 (2007).
- [39] K. Vasanth Kumar, K. Porkod Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalumnotatum*, . *Journal of Hazardous Materials* 146, 214–226 (2007).
- [40] Flavio A. Pavana, Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste Flavio A. Pavana,, Eder C. Lima, Silvio L.P. Dias, Ana C. Mazzocato *Journal of Hazardous Materials* 150 703–712, (2008).
- [41] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse. (2010).
- [42] G.Samira Biosorption Des Colorants Textiles, Ecarlate Solophényl Bnle Et Vert Cibacron Par La Biomasse Sèche De Lentilles D'eau, These Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014
- [43] C-Y Tan., G.Li, X-Q Lu., Z-L Chen., Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*, *Ecol. Eng.*, 36: 1333-1340 (2010).
- [44] V Ghodbane, L Nouri., O Hamdaoui. M, Chiha , Kinetic and equilibrium study for the sorption of Cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.*, 152: 148–158., (2008).