

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1-
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE

En vue de l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

OPTION: Génie Chimique

Présenté Par:

M^{elle} AGA SARA

Thème

**Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques
colorants textiles par des résidus issus de l'industrie
agroalimentaire**

Soutenu le : 21 /12 / 2015, devant le jury composé de :

Mr. F.NAAMOUNE	Professeur	U.F.A SETIF-1	Président
Mr. A.BOUGUETTOUCHA	Maître de Conférences « A »	U.F.A SETIF-1	Rapporteur
Mr. D.CHEBLI	Maître de Conférences « A »	U.F.A SETIF-1	Examineur
Mr. A.REFFAS	Maître de Conférences « B »	U. M'sila	Examineur

Remerciements

Je remercie dieu tout puissant de m'avoir la foi, le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail et qui a mis dans mon chemin les bonnes personnes. الحمد لله

*Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur **Dr. A BOUGUETTOUCHA**, sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention particulière malgré ses sollicités multiples.*

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire des Génie des Procédés(LGPC), c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur **Pr. S. NACEF**, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.*

*Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance au **Dr D. CHEBLI** d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour ses précieux conseils.*

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude au **Pr F. NAAMOUNE**, qui me fait l'honneur de présider mon jury.*

*Je remercie également **Dr A.REFFAS** pour sa participation au jury en tant qu'examineur .*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LGPC, chercheurs, techniciens, ingénieurs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et particulièrement à **Nihed** et à tous ceux et celles qui m'ont permis de près ou de loin de mener à bien ce travail.*

Je ne pourrais terminer mes remerciements sans y associer toute ma famille qui m'a toujours apporté son soutien et son encouragement.

DEDICACE

À mes très chers parents, source de mon bonheur

Mon père et Ma mère, en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation, qui m'ont toujours aidé et guidé vers le chemin de la réussite.

À mes chers frères et sœurs, pour leurs soutiens et encouragements.

À mes proches et toute ma famille.

À mes amies.

SARA

Sommaire

<i>Liste des figures</i>	<i>i</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>iv</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I

Les colorants

I. Historique	3
I.1 Définition	3
I.2. Utilisation et application des colorants	4
I.3 Classification des colorants	4
I.3.1 Classification chimique	4
❖ Les colorants azoïques	4
❖ Les colorants triphénylméthanes	5
❖ Les colorants indigoïdes	6
❖ Les colorants xanthènes	6
❖ Les colorants anthraquinoniques	7
❖ Les phtalocyanines	7
❖ Les colorants nitrés et nitrosés	8
I.3.2 Classification tinctoriale	8

❖ Les colorants acides ou anioniques	8
❖ Les colorants basiques ou cationiques	9
❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles	9
❖ Les colorants de cuve	9
❖ Les colorants réactifs	10
❖ Les colorants directs	10
❖ Les colorants à mordants	11
❖ Les colorants dispersés	12
❖ Le bleu de méthylène	12
❖ l'Orange II	12

Chapitre II

L'adsorption

II.1 .Techniques d'élimination des polluants	14
II.2. Définition	14
II.2.1. Mode d'adsorption	14
A. L'adsorption physique ou physisorption	14
B. L'adsorption chimique ou chimisorption	15
II. 2.2 Les différentes étapes de l'adsorption	15
II.2.3 Modèles de la cinétique d'adsorption	16
A. Le modèle de pseudo premier ordre	16
B. Le modèle de pseudo-second ordre (PSO)	17
C. Le modèle de la diffusion intraparticulaire	17
II.2.4 Equilibre d'adsorption	18
II.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption	18

II.2.4.2 Modèles des isothermes	20
a) Modèle de Freundlich	20
b) Modèle de Langmuir	21
c) Modèle d'élovich	22
d) Modèle de Toth	22
e) Modèle de SIPS ou KOBLE-CORRIGAN	23
II.3. Caractéristiques des adsorbants	23
II.3.1. La porosité	23
II.3.2. La surface spécifique et la surface externe	24
II.3.3. La structure à l'échelle macroscopique	25

Chapitre III

III. La Biosorption	26
III.1 Définition et origines des biosorbants	26
III.1.1 Biosorbants d'origine agro-industrielle	27
III.2 Propriétés des biosorbants	28
III.2.1 Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique	28
III.2.2 Propriétés chimiques des biosorbants	29
III.2.2.1 Composition élémentaire	29
III.2.2.2 Chimie de surface	30
III.2.2.3 Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	31
III.3: Études réalisées au sein du laboratoire de génie des procédés chimique (LGPC)	34

Partie B : Etude expérimentale

Chapitre I

Synthèse et caractérisation des matériaux

I. Introduction	36
I.1 Matériels (Les cônes de <i>P.brutia</i>)	36
I.2 Méthodes :	
I.2. 1 Préparation de l'adsorbant à partir les cônes de <i>P.brutia</i>	36
I.2.2 Caractérisation physico-chimique des échantillons	38
I.2.2.1 Détermination des paramètres superficiels des adsorbants	38
A. Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})	38
B. Détermination des fonctions de surface	39
B. 1. Acidité de surface	39
B. 2. Basicité de surface	39
I.2.2.2 Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	40

Chapitre II

Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de l'orange II

II.1 Introduction	42
II.2 Cinétiques d'adsorption d'orange II et du bleu de méthylène sur les matériaux préparés	42
II.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de l'Orange II et du bleu de méthylène	43
a) Le Bleu de méthylène	44
b) L'Orange II	45
II.2.2 Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'orange II et bleu de méthylène sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M.	46
a) Le Bleu de méthylène	47

b) L'Orange II	47
II.2.3 Etude du mécanisme d'adsorption des deux colorants sur les matériaux (modèles cinétiques)	49
a) Le Bleu de méthylène	49
b) L'Orange II	51
II.2.5 Effet de la force ionique	56
II.2.5.1 Effet de la force ionique des sels sur l'adsorption de bleu de méthylène et de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M.	56
a) Le Bleu de méthylène	56
b) L'Orange II	58
II.2.5.2 Effet des substances organique sur l'adsorption de bleu de méthylène et de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M.	60
a) Le Bleu de méthylène	60
b) L'Orange II	61
II.2.6 Effet de température sur l'adsorption de bleu de méthylène et de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M.	62
II.3 Etude Thermodynamique de l'adsorption des deux colorants	64
II.4 Étude des isothermes d'adsorption	65
a) Le Bleu de méthylène	68
b) L'Orange II	69
 <i>Conclusion générale</i>	 73
<i>Références bibliographiques</i>	

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure 1	Structure de la molécule azoïque.	5
Figure 2	Structure du colorant triphénylméthane	6
Figure 3	structure de l'indigo2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)	6
Figure 4	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	7
Figure 5	La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	7
Figure 6	structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre	7
Figure 7	Structure de la molécule d'un colorant nitré et nitrosé.	8
Figure 8	Structure de la molécule d'un colorant développé ou azoïques insolubles.	9
Figure 9	Structure de la molécule d'un colorant à cuve.	10
Figure 10	Structure de la molécule d'un colorant direct.	11
Figure 11	Structure de la molécule d'un colorant à mordant.	11
Figure 12	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	16
Figure 13	Les quatre types d'isothermes	20
Figure 14	représentation schématique à l'échelle de la porosité d'un adsorbant	24
Figure 15	Protocole de préparation des « PCB-0. M » « PCB-0.5M » « PCB-3M »	37
Figure 16	Les pH _{PZC} des échantillons : PCB-0M; PCB-0.5M et PCB-3M	38
Figure 17	Spectres IR de la PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M. : Les cônes de P.brutia avant et après l'adsorption de bleu de méthylène dans le domaine 4000-500 cm ⁻¹ .	40
Figure 18	Spectres IR de la PCB-0.5M. : Les cônes de P.brutia avant et après l'adsorption d'orange II dans le domaine 4000-500 cm ⁻¹ .	41
Figure 19	Courbes d'étalonnage de l'orange II à pH 1 et bleu de méthylène à pH10	43
Figure 20	effet du pH de l'adsorption de bleu de méthylène sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M (m = 50 mg, V = 50 ml, T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)	45
Figure 21	effet de pH de l'adsorption de l'orange II sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M (m = 50 mg, V = 50 ml, T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min).	46
Figure 22	effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur PCB-0M.PCB-0.5M.PCB-3M (m = 50 mg, V = 50 ml, T = 25 ± 2 °C, pH= 10, Vit = 250 tr/min)	47
Figure 23	effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'Orange II sur PCB-0M.PCB-0.5M. (m = 50 mg, V = 50 mL, T = 25 ± 2 °C, pH=1, Vit = 250 tr/min)	48
Figure 24	Modélisation de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les trois supports, A : Pseudo second ordre ; B modèle d'Elovich ; C, modèle de diffusion Intra-particulaire. (m = 50 mg, V = 50 mL, T = 25	51

	$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH=10, Vit = 250 tr/min)	
Figure 25	Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les PCB 0M et PCB 0.5M, A : Pseudo second ordre ; B modèle d'Elovich ; C, modèle de diffusion Intra-particulaire. (m = 50 mg, V = 50 mL, T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH=1, Vit = 250 tr/min)	52
Figure 26	effet de la force ionique sur l'adsorption de bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH = 10 ; m = 50 mg ; V = 50 ml ; T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vit = 250 tr/min)	57
Figure 27	effet de la concentration de NaCl sur l'adsorption du bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH = 10 ; m = 50 mg ; V = 50 ml ; T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vit = 250 tr/min)	58
Figure 28	effet de la force ionique sur l'adsorption de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH = 1 ; m = 50 mg ; V = 50 ml ; T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vit = 250 tr/min)	59
Figure 29	effet de la force ionique sur l'adsorption de orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH = 1 ; m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vit = 250 tr/min)	60
Figure 30	effet de l'acide humique et l'eau de robinet sur l'adsorption de le bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M (m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vit = 250 tr/min)	61
Figure 31	effet de l'acide humique et l'eau de robinet sur l'adsorption de l'orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M (m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Vit = 250 tr/min)	62
Figure 32	effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M (pH=10 ; m =50 mg ; V=50 mL ; Vit =250 tr/min)	63
Figure 33	effet de la température sur l'adsorption de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH=1 ; m =50 mg ; V=50 mL ; Vit =250 tr/min)	64
Figure 34	Les isothermes d'adsorption des colorants. (A) bleu de méthylène et (B) L'orange II. (m = 50 mg ; pH _A =10; pH _B = 1 ; V = 50mL ; Vit = 250 tr/min)	66
Figure 35	Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'ORII sur les poudres des cônes de <i>P.brutia</i> (PCB- 0M ; PCB-0.5M). Modèle de Langmuir et Freundlich.	67
Figure 36	Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois échantillons (PCB- 0M ; PCB-0.5M ; PCB-3M). Modèle de Langmuir et Freundlich	68
Figure 37	Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois échantillons (PCB- 0M ; PCB-0.5M ; PCB-3M). Modèle de Sips.	69
Figure 38	Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'Orange II sur les échantillons (PCB- 0M ; PCB-0.5M ; PCB-3M). Modèle de Sips.	70

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau 1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	3
Tableau 2	Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et l'orange II.	13
Tableau 3	Caractéristiques physiques des biosorbants natifs	29
Tableau 4	Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.	30
Tableau 5	Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g^{-1}).	31
Tableau 6	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	32
Tableau 7	Capacité maximale q_m (mg.g^{-1}) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants.	33
Tableau 8	Comparaison des capacités d'adsorption de divers adsorbants pour le bleu de méthylène.	34
Tableau 9	Détermination des fonctions de surface.	39
Tableau 10	Paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($\text{pH}_{\text{MB}} = 10$, $\text{pH}_{\text{OII}} = 1$, $T = 298\text{K}$, $m = 50\text{mg}$, $V = 50\text{mL}$, $V_{\text{it ag}} = 250\text{tr/min}$).	53
Tableau 11	Paramètres du modèle de diffusion Intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($\text{pH}_{\text{MB}} = 10$, $\text{pH}_{\text{OII}} = 1$, $T = 298\text{K}$, $m = 50\text{mg}$, $V = 50\text{mL}$, $V_{\text{it ag}} = 250\text{tr/min}$).	54
Tableau 12	Paramètres du modèle d'Elovich de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($\text{pH}_{\text{MB}} = 10$, $\text{pH}_{\text{OII}} = 1$, $T = 298\text{K}$, $m = 50\text{mg}$, $V = 50\text{mL}$, $V_{\text{it ag}} = 250\text{tr/min}$).	55

Tableau 13	Etude les paramètres Thermodynamique de l'adsorption des deux colorants	65
Tableau 14	Paramètres des modèle des isothermes Langmuir, Freundlich et Sips de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($pH_{MB} = 10$, $pH_{OII} = 1$, $T = 298K$, $m = 50mg$, $V = 50mL$, $Vit\ ag = 250tr/min$).	71

Introduction générale

Introduction Générale

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliard de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliard de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau (*Blieffert, 2001*) et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsable de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc. L'environnement et l'eau représentent désormais à eux seuls 3% des investissements globaux des entreprises (*Planistat, 2002*).

Malheureusement, on estime qu'encore seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration(2009), le reste étant évacué dans le milieu naturel.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie. Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents, l'adsorption sélective ou non sélective, fait l'objet de développements importants. L'adsorption est un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types d'adsorbants, par exemple les matériaux actifs, ont été testés principalement en vue d'améliorer leur capacité d'adsorption et les coûts de leur préparation.

Les efforts de recherche actuels portent notamment sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux, Chitosan (*Vijaya et al., 2008*), Alginate (*Peretz et al., 2008*), ou produits à partir des déchets agricoles (*Uddin et al., 2009*),

ainsi que le développement d'adsorbants sélectifs (*Aksu et al., 2005 ; Crini et al., 2008*).

Notre travail porte sur le traitement des cônes de *P.brutia* par H_2SO_4 avec deux concentrations 0.5M, 3M et naturel (sans traitement). Cette transformation va permettre d'oxydes surtout les fonctions de surfaces ce qui permet à des molécules de s'adsorber sélectivement. Ces différents matériaux vont être testés dans l'adsorption en batch du bleu de méthylène et de l'orange II. Le choix des molécules à tester n'est pas aléatoire. Ces deux molécules paraissent inoffensives car elles sont utilisées pour la préparation de médicaments.

Ce mémoire est composé de deux grandes parties composées chacune de trois et deux chapitres respectivement.

Partie A : Partie bibliographique

Le chapitre I débute par la définition des colorants, suivie par les utilisations et application des colorants puis leur Classification. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et l'orange II

Le chapitre II est consacré à des rappels relatifs à l'adsorption en tant que méthode de dépollution.

Le chapitre III est consacré à la présentation des principales propriétés des matériaux précurseurs (cônes de *P.brutia*), suivie par les principaux travaux et publications seront également présentés.

Partie B : Partie expérimentale

Dans **le chapitre I** de cette partie, le protocole de préparation des matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, et PCB-3M, des méthodes d'analyses et de caractérisation des différents matériaux préparés sont présentés.

Dans **le chapitre II** l'ensemble des résultats de ce travail concernant l'adsorption (cinétique et isothermes d'adsorption) de l'orange II et bleu de méthylène avec une approche détaillée des cinétiques et des mécanismes d'adsorption sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, et PCB-3M préparés, l'effet du pH de milieu ainsi que l'effet de la salinité (force ionique) et la matière organiques (AH, eau naturel)

En fin nous terminerons notre étude par une conclusion générale et perspective.

PARTIE A
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Les colorants

I. Historique :

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation (*Perrin, Pierre, 1999*).

I.1 Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau 1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. (*Perrin, Pierre, 1999*).

Tableau. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante. (Guivarch, 2004).

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Chloro (Cl-)
↓ \ /	
O O	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères (*Zawlotzki guivarch, 2004*):

- ✓ résistance à l'abrasion,
- ✓ stabilité photolytique des couleurs
- ✓ , résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes

I.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (*Crepy, 2004*) :

Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).

Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).

Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).

Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)

Dans l'industrie des cosmétiques.

Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.

Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.3 Classification des colorants

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

I.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

❖ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est

actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (*Guillard et al., 2003*).

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (*C. Guillard et al., 2003*).

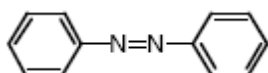


Figure 1 : Structure de la molécule azoïque.

❖ Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

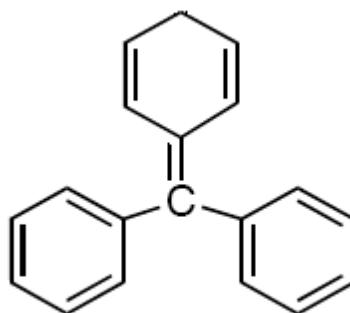


Figure 2 : Structure du colorant triphénylméthane

❖ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (*L. Amalric et al., 1996, J.P. Chen et al., 2004*).

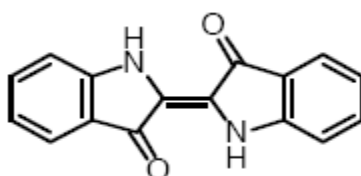


Figure 3 : structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

❖ Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (*W.J. Weber, 1992*).

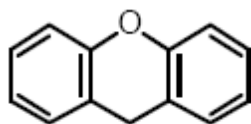


Figure 4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

❖ Les colorants anthraquinoniques

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

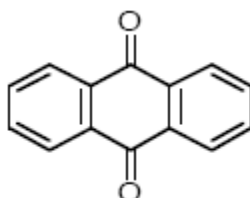


Figure 5 : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

❖ Les phtalocyanines

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

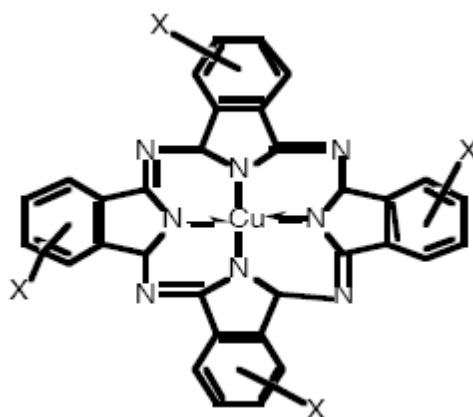


Figure 6 : structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

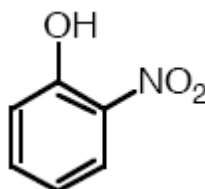


Figure 7: Structure de la molécule d'un colorant nitré et nitrosé.

I.3.2 Classification tinctoriale

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

❖ Les colorants acides ou anioniques

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

❖ Les colorants basiques ou cationiques

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

❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles

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

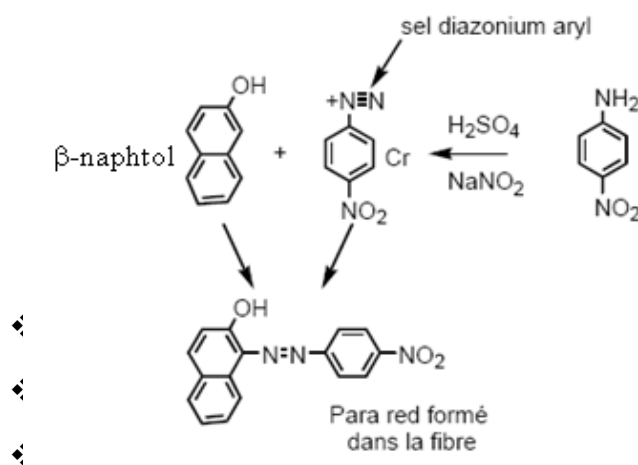


Figure 8: Structure de la molécule d'un colorant développé ou azoïques insolubles.

❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme

insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

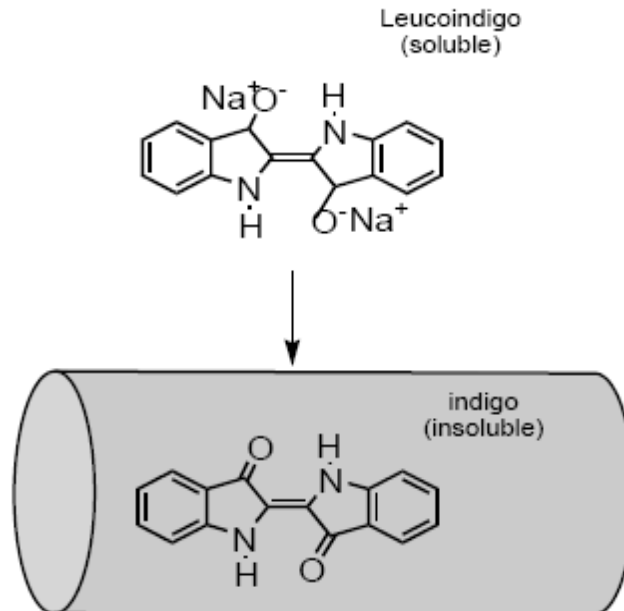


Figure 9: Structure de la molécule d'un colorant à cuve.

❖ Les colorants réactifs

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

❖ Les colorants directs

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

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

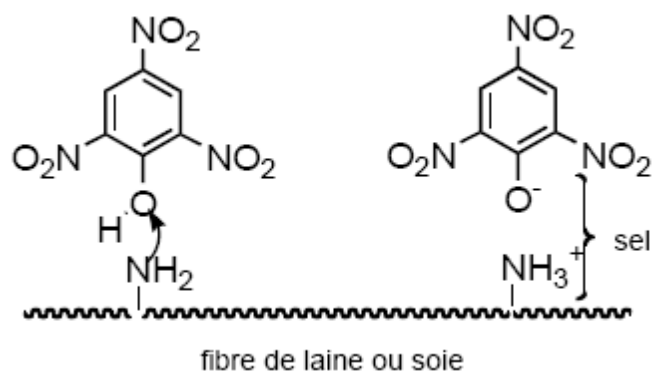


Figure 10: Structure de la molécule d'un colorant direct.

Les colorants à mordants

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

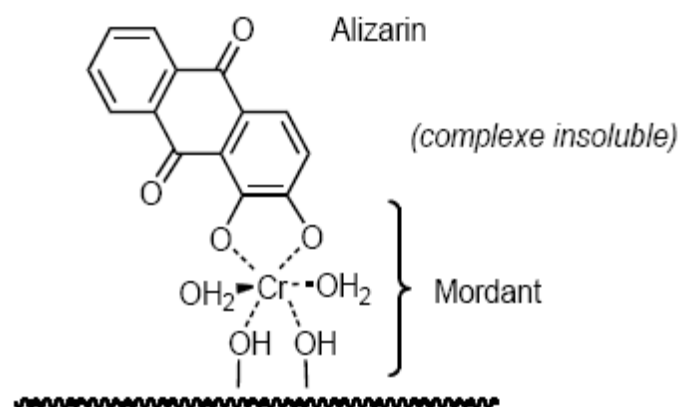


Figure 11: Structure de la molécule d'un colorant à mordant.

❖ Les colorants dispersés

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

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du colorant bleu de méthylène (MB) et orange II.

Le bleu de méthylène :

C'est un colorant cationique, dérivé de phénothiazine, couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier. Il existe sous forme de poudre verte foncée sous plusieurs formes hydratées: monohydratée, dihydratée, trihydratée et pentahydratée, le plus courant est la forme trihydratée.

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable.

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

l'Orange II

Est un colorant acide ayant une structure composée de sulfonâtes (SO_3) et deux groupes azoïques, c'est-à-dire L'ORII, contient deux atomes d'azote sous forme d'un groupement azoïque ($\text{N}=\text{N}$). L'ORII existe sous deux formes: azoïque et hydrazone.

Différentes applications du l'Orange II

L'imprimerie (encre, papier)

Industrie de textile (cuir, décoration)

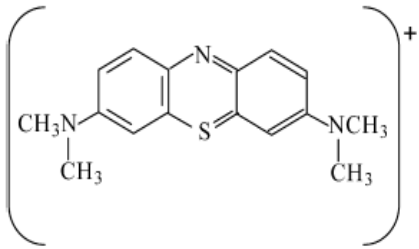
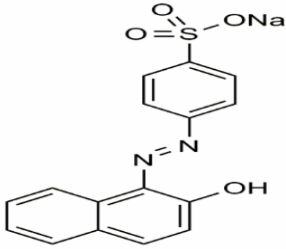
Industrie de matières plastiques

Industrie du bâtiment (peintures)

Industrie de pharmaceutique

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Tableau 2 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et l'orange II.

Dénomination	Bleu de méthylène chlorure de tétraméthylthionine, Bleu basic 9	Acid Orange 7, Orange II
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphtyl)azo benzènesulfonate]
Famille	Colorant basique	Colorant acide
Structure		
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Masse molaire (mg/L)	319,85	350.32
Solubilité dans l'eau (g/L)	40à 20°C	116

Chapitre II

L'adsorption

II.1 .Techniques d'élimination des polluants

Les techniques de dépollution des effluents varient selon les substances ciblées, (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement des effluents, en continu ou en batch et la nature finale des déchets, (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles (*Boeglin et al., 2008*) :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse ou la filtration,
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie (*Abdellahi, 2010*).

II.2. Définition

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface

II.2.1. Mode d'adsorption

Il existe deux modes d'adsorption :

A. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 40 kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est favorisé par un abaissement de la température (*Chebira, 2008*).

B. L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 40 à 200 kcal par mole (*Bendou, 2009 ; Ayrat, 2009*).

Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer. En fait, la limite entre les deux types d'interaction n'est pas aussi précise, d'autant plus que lorsque les sites d'adsorption sont hétérogènes, les deux modes d'adsorption peuvent coexister. Il apparaît donc que la limite supérieure de 40 kcal/mole habituellement fixée pour la physisorption ne peut être considérée que comme une valeur approximative (*Reffas, 2010*).

II. 2.2 Les différentes étapes de l'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

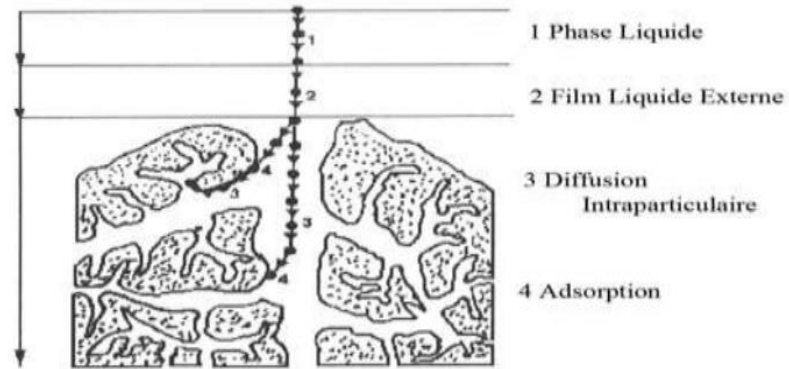


Figure 12 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux *W.J.weber, B.M.Vanvliet, 1992.*

II.2.3 Modèles de la cinétique d'adsorption

Il est très important de prédire la vitesse à laquelle le polluant est éliminé. Pour évaluer les paramètres de la cinétique, plusieurs modèles peuvent être appliqués parmi lesquels on retient trois modèles très utilisés pour décrire le mécanisme de l'adsorption en phase liquide: modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

A. Le modèle de pseudo premier ordre

La vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de *Lagergren, 1898* sous la forme :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_l (Q_e - Q_t) \quad \text{Eq.1}$$

Où

k_l (min^{-1}) est la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption;

Q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre;

Q_t (mg/g) est la quantité adsorbée à l'instant t ;

t (min) est le temps de contact ;

Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad \text{Eq.2}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq.3}$$

La quantité adsorbée Q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes :

- En traçant $Qt = f(t)$ à partir de l'équation originale (Eq.2).
- En traçant $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq.3).

Le graphe de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t devrait donner une droite où k_1 et Q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

B. Le modèle de pseudo-second ordre (PSO)

Ce modèle est donné par l'expression suivante (Ho et McKay, 1999)

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq.4}$$

Où

k_2 (g/mg/min) est la constante de vitesse de réaction de pseudo second ordre ;

Q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ;

Q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre ;

t (en minutes) est le temps de contact. Après intégration on obtient :

$$Qt = \left(1 - \frac{1}{K_2 Q_e t + 1}\right) \quad \text{Eq.5}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq.6}$$

La quantité adsorbée Q_e (mg/g), la vitesse d'adsorption peuvent être trouvés de deux manières différentes

- En traçant $Qt = f(t)$ à partir de l'équation originale (Eq5)
- En traçant $t/Q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq6)

Le graphe de $t/Q_t = f(t)$ devrait donner une droite où k_2 et Q_e peuvent être déterminées à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement.

À $t = 0$ on peut également déterminer la vitesse initiale d'adsorption $h = k_2 \cdot Q_e^2$ exprimée en mg/g.min.

C. Le modèle de la diffusion intraparticulaire

Les deux modèles cités précédemment ne donnent pas toutes les informations sur le mécanisme d'adsorption. De ce fait on utilise un autre modèle qui est celui de la diffusion

intraparticulaire. De ce modèle, il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes :

1- Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain;

intraparticulaire. De ce modèle, il a été établi que le mécanisme d'adsorption des composés en milieux aqueux sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes :

1- Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain;

2- Diffusion interne du réactif (diffusion intraparticulaire) dans la structure poreuse du solide ;

3- Adsorption du réactif A sur un site actif de la surface de l'adsorbant.

Ce modèle a été établi par Weber et Morris (*Weber et Morris, 1962*). Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = C + k_p t^{1/2} \quad \text{Eq.7}$$

Où : q_t (mg/g) est la quantité adsorbée au temps t ;

C est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées. La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite ;

k_i (mg/g min^{1/2}) est la constante de la diffusion intraparticulaire.

II.2.4 Equilibre d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration restante (résiduelle) en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont (*Giles et al., 1974*), ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de (*Hinz, 2001*) et, plus récemment, de (*Limousin et al., 2007*) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent

(Fig.13) :

- **la forme H**, dite de « haute affinité »,

- **la forme L**, dite de « Langmuir »,

- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

D'après (Hinz, 2001), une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = Q_e/C_e$ en fonction de Q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration.

Le tracé de K_d vs Q_e exhibe :

- une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de Q_e) pour les isothermes de type « L »,
- une pente négative décroissante pour le type « H »,
- une horizontale pour le type « C »,
- une pente positive pour le type « S » à faibles concentrations.

Toujours d'après HINZ (2001), les modélisations dites de « Langmuir », « Langmuir 2 sites », « Tóth » et « Redlich-Peterson » sont celles qui décriraient le mieux les données de l'isotherme de type « L », alors que le type « H » serait mieux décrit par les modélisations dites de « Freundlich », « Langmuir-Freundlich » et « Freundlich généralisé ».

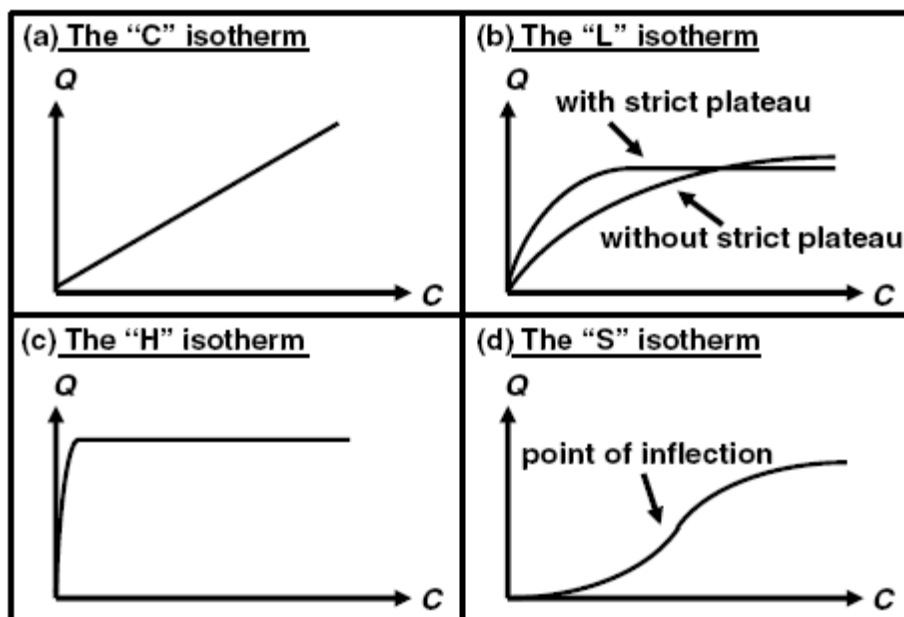


Figure 13 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al., 1974, extrait de Limousin et al., 2007)

II.2.4.2 Modèles des isothermes

De très nombreuses publications sont parues depuis le début du 20^{ème} siècle et sont toujours produites. Il serait utopique d'en faire une étude bibliographique exhaustive. Seules quelques synthèses et travaux récents ont été pris en compte dans ce travail. De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich) ;
- les modèles à trois paramètres (Tóth, Sips,);

a) Modèle de Freundlich :

Le modèle simple et empirique de Freundlich (*Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909*) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 8})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en' échelle logarithmique des variations de Q_e en fonction de C_e :

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{Eq. 9})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de Q_e

$$\log K_d = (1/n) \log K_F + [(n-1)/n] (\log Q_e) \quad (\text{Eq. 10})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme cet est souvent exprimée en mg.L^{-1} et Q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est $\text{mg} (1-n) \cdot \text{Ln.g}^{-1}$. En accord avec *Hasley, 1952*, la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (Q_m) est :

$$K_F = \frac{Q_m}{C_0^n} \quad (\text{Eq. 11})$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (*Hamdaoui et Naffrechoux, 2007a*) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

b) Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (*Langmuir, 1918*). Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 définie ci-dessus (équation 1).

$$K^0 = \frac{(a \text{ complexes})_{\text{éq.}}}{(a \text{ sites libres})_{\text{éq.}} \cdot (a \text{ soluté})_{\text{éq.}}}$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e (Q_m - Q_e)}$$

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \theta \quad (\text{Eq. 12})$$

K_L , constante d'équilibre de Langmuir

θ , taux de recouvrement.

Des développements de l'équation 11 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (ex.: *Hamdaoui et Naffrechoux, 2007a*), deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m C_e K_L} \quad \text{« Langmuir I »} \dots \dots \dots (\text{Eq. 13})$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} C_e + \frac{1}{Q_{max} * K_L} \quad \text{« Langmuir II »} \dots \dots \dots (\text{Eq. 14})$$

Quand Q_e et Q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} . Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation 14) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) (*Hall et al., 1966*).

$$R_L = \frac{1}{Q_m * K_L C_0} \quad (\text{Eq. 15})$$

C) Modèle d'elovich

Le modèle d'Elovich (*Elovich et Larinov, 1962*) est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multi-couches. Quand il est utilisé (ex : *Hamdaoui et Naffrechoux, 2007a*), il est exprimé par la relation :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = K_E \cdot C_e \exp\left(-\frac{Q_e}{Q_m}\right) \quad (\text{Eq. 16})$$

K_E , constante de Elovich (en L.mg^{-1})

Le tracé de $\ln(Q_e / C_e)$ vs Q_e permet d'atteindre Q_m et K_E

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = -\frac{Q_e}{Q_m} + \ln(K_E \cdot Q_m) \quad (\text{Eq. 17})$$

d) Modèle de Toth

C'est également un modèle très souvent cité et utilisé (ex. : *Hinz, 2001 ; Srivastava et al., 2006 ; Limousin et al., 2007 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007b ; Pikaar et al., 2006 ; Rudzinski et Plazinski, 2007 ; Kumar et al., 2007 ; Gimbert et al., 2008 ; Sing et al., 2008*).

Le modèle de Tóth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse (*Toth, 1962*) à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson (équation 17).

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = \frac{K L C e}{[1 + (K L C e)^n]^{1/n}} \quad (\text{Eq. 18})$$

Une linéarisation possible de l'isotherme de Toth est, d'après *Rudzinski et Plazinski, (2007)* :

$$\left(\frac{C_e}{Q_e}\right)^n = \left(\frac{1}{K L Q_m}\right)^n + \left(\frac{1}{Q_m}\right)^n \cdot C_e^n \quad (\text{Eq. 19})$$

Le tracé de $(C_e/Q_e)^n$ vs $(C_e)^n$ doit être linéaire si le modèle est vérifié.

e) Modèle de Sips ou Koble-Corrigan

Le modèle de Sips (*SIPS, 1948*) est quant à lui peu cité (ex. : *Jin et Row, 2005 ; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007b*), parfois sous l'appellation « Koble-Corrigan » (ex. : *Karadag, 2007*). Il est de la forme suivante et est généralement mieux validé quand $n > 1$:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = \frac{(K_1 C_e)^n}{1 + (K_1 C_e)^n} \quad (\text{Eq. 20})$$

Ou

$$\frac{Q_m}{Q_e} = \frac{1}{K_1 C_e^n} + 1 \quad (\text{Eq. 21})$$

Il est possible de retrouver son expression en appliquant la loi d'action de masse, comme pour l'expression de Langmuir dont il est issu, mais en considérant que n molécules de soluté sont adsorbées par site, ce qui revient à écrire que la stoechiométrie de la réaction d'adsorption est de « n » molécules de soluté pour un site libre sur l'adsorbant. Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la valeur de n est plutôt supérieure à 1.

II.3. Caractéristiques des adsorbants :

Les matériaux les plus adaptés à des applications industrielles sont ceux qui possèdent une forme poreuse très développée, accompagnée d'une surface par unité de volume importante.

De plus, la composition chimique des adsorbants doit être choisie avec soin car c'est elle qui conditionne l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat *A. Abouzaid, 2001*.

I.3.1. La porosité :

Un pore est une cavité profonde et étroite qui existe dans un grain de matière. Un solide poreux peut donc être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide ; un pore ouvert débouche obligatoirement à la surface du grain et est accessible au fluide. Ce volume poreux, exprimé en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, ne tient donc pas compte des pores fermés ; c'est-à-dire obstrués par de la matière à leurs deux extrémités.

Selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes comme indiqué Figure 14 : ' les pores dont la largeur excède 50 nm, appelés macropores, ' les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm, appelés mésopores, ' les pores dont la largeur est inférieure à 2 nm, appelés micropores. *A. Abouzaid, 2001*.

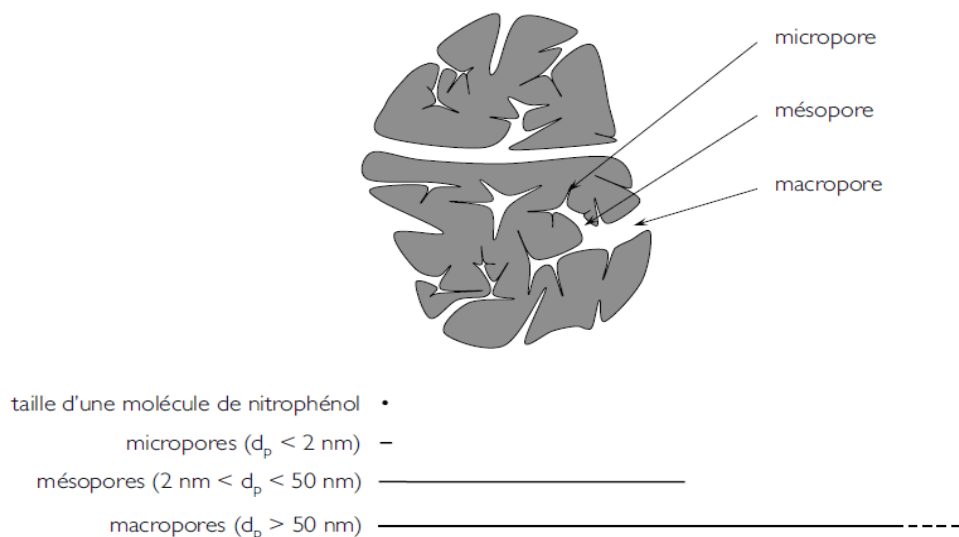


Figure 14 : représentation schématique à l'échelle de la porosité d'un adsorbant.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à l'intérieur du grain, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores regroupent la majorité des sites d'adsorption. Dans le cas des charbons actifs, le degré d'activation (ou burn-off) est un

facteur important, car au dessous de 50%, la formation de micropores et mésopores est privilégiée tandis qu'un degré d'activation supérieur favorise la formation de macropores.

I.3.2. La surface spécifique et la surface externe :

La surface spécifique d'un adsorbant correspond à une surface par unité de masse, généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules sur la totalité des pores. Ce paramètre n'est pas à confondre avec la surface externe qui représente la surface des mésopores et des macropores. Il est cependant intéressant de comparer ces deux valeurs car l'adsorption en monocouche se produit essentiellement à l'intérieur des micropores car leurs petites tailles ne permettent pas d'accumuler des molécules alors qu'une adsorption multicouche est possible sur la surface externe du matériau *A. Abouzaid, 2001*.

I.3.3. La structure à l'échelle macroscopique :

La structure des adsorbants peut se présenter sous deux formes : ' homogène : l'adsorbant a une structure poreuse monobloc et n'est constitué que d'un seul matériau (par exemple les charbons actifs), ' hétérogène : l'adsorbant est constitué de petits grains agglomérés en plus gros grains grâce à un liant souvent inerte et de composition différente de celle de l'adsorbant (par exemple les zéolithes commerciales) *A. Abouzaid, 2001*.

Chapitre III

La biosorbant

III. La Biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques.

III.1 Définition et origines des biosorbants

Le pin brutia (*Pinus brutia* Tenore) est un arbre forestier de première grandeur pouvant atteindre une hauteur de 40 m et un diamètre à hauteur d'homme de 1,45 m (Allegri, 1974). Il développe un fût plus rectiligne et un branchage plus horizontal et plus fin que son vicariant occidental, le pin d'Alep. Cette espèce appartient au complexe *Halepensis* qui regroupe cinq formes voisines tantôt considérées comme des variantes d'une même espèce tantôt comme des espèces distinctes. A la suite d'études morphologiques et anatomiques détaillées puis de caractérisations biochimiques, on s'accorde à considérer *Pinus brutia* et *Pinus halepensis* comme des espèces différenciées appartenant à la même section (Mirov et al., 1966). Les trois autres formes qui, comme *Pinus brutia*, se rencontrent en Méditerranée orientale, aux Proche et Moyen orientes ou en mer Noire et Crimée, sont *Pinus eldarica* (Iran, Azerbaïdjan, Afghanistan), *Pinus pithyusa* (Nord de la Turquie) et *Pinus stankewiczii* (Sud de la Crimée). Des auteurs comme Debazac & Tomassone (1965) ou Allegri (1974) considèrent ces trois dernières formes comme des variétés ou sous-espèces géographiques de *Pinus brutia* en raison de fortes affinités morphologiques et anatomiques. A l'heure actuelle, la classification la plus admise distingue la section *Halepensis* qui englobe *Pinus halepensis* Mill. et *Pinus brutia* Ten. Ce dernier est à son tour subdivisé en quatre sous-espèces (Allegri, 1974 ; Nahal, 1984), à savoir *P. brutia* ssp *brutia*, *P. brutia* ssp *stankewiczii* (Sukaczew) Nahal, *P. brutia* ssp *pithyusa* (Stevenson) Nahal et *P. brutia* ssp *eldarica* (Medw.) Nahal. Dans ce qui suit, l'appellation *Pinus brutia* se réfère exclusivement à la sous-espèce *brutia*, seule forme à avoir été introduite en Algérie. L'aire de distribution

naturelle de *Pinus brutia* s'étend de la Grèce orientale à l'ouest, jusqu'à l'Iraq à l'est. La plus grande concentration de populations s'observe en Turquie, où cette espèce occupe plus de 3 millions d'hectares, principalement dans les régions de l'ouest et du sud (Taurus) du pays (Eron, 1987). Des peuplements de plus faible ampleur se rencontrent dans le Nord-Est de la Grèce (Thrace), les îles de la mer Egée (Thasos, Chios, Samos, Rhodes, Crète, etc.), Chypre, Syrie orientale* et Iraq (Kurdistan). Dans sa bordure occidentale, *P. brutia* est en contact avec *P. halepensis* avec lequel il peut occasionnellement s'hybrider bien que des barrières phénologiques et reproductrices existent entre les deux espèces. Du point de vue phénologique, *P. brutia* fleurit plus tardivement que *P. halepensis* (Weinstein, 1989 ; observation personnelle²) mais l'isolement phénologique n'est pas total. Des essais de reproduction artificielle ont montré que seuls les croisements où le pin brutia est parent femelle donnent des graines viables (Panetsos et al., 1997). Pour son tempérament xérophile, *P. brutia* a constitué, avec *P. halepensis*, une essence très recherchée pour l'afforestation des zones arides et semi-arides dans les régions où sévit un climat de type méditerranéen ou para-méditerranéen (Europe du sud, Afrique du Nord, Proche et Moyen Orient ; Sud-Est de l'Australie, Sud-Ouest des Etats-Unis, etc.). En Algérie, cette espèce a été introduite dans les années 1950 dans certains arboretums des zones humide, sub-humide et semiaride. Récemment (1996), une plantation a été effectuée en zone aride à partir de lots de graines de quatre provenances grecques (mer Egée et Thrace). Ce mémoire tester cones de *P.brutia* comme support dans l'adsorption des colorant.

Beaucoup des travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces de pin pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. A titre d'exemple : Deniz et al., 2010 ont étudié l'adsorption du Basic Red 46(BR 46) sur cones de *P brutia*. Ghougal, 2011 Contribution à l'évaluation de la diversité et du contrôle génétique de la croissance et de la fructification chez les pins de types halepensis (*Pinus brutia-Pinus halepensis*), (Bouguettoucha et al.,2014) a étudié l'adsorption du colorant Rouge Congo dans une solution aqueuse par déchets forestiers, des cônes de *P.brutia* .

III.1.1 Biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces matériaux pour l'environnement En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des

colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels 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 l'écorce de pin pour le traitement d'effluents contenant des métaux lourds (*Teles De Vasconcelos et Gonzalez Beca, 1994 ; Vazquez et al., 1994 ; Al-Asheh et Duvnjak, 1997 ; Al-Asheh et al., 2000*) ; la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques (*Özacar et Sengil, 2005*) ; la hyacinthe aquatique pour la fixation des ions métalliques (*Abdel-Halim, 2003*) ; le régime de palme pour l'élimination de colorants basiques (*Nassar et Magdy, 1997*) ; le tronc de fougère (*Ho, 2005*), de papaye (*Saeed et al., 2005*).

III.2 Propriétés des biosorbants

III.2.1 Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés respectivement en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Le tableau 3 recense les principales caractéristiques physiques de dix échantillons de biosorbants natifs.

Tableau 3 : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs.

Matériau	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _t pore (cm ³ .g ⁻¹)	V mésopore (cm ³ .g ⁻¹)	V micropore (cm ³ .g ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	Référence
Fibre de jute	1.73	0.00	0.00	0.00	-	Phan <i>et al.</i> , (2006)
Fibre de noix coco	1.33	0.00	0.00	0.00	-	Phan <i>et al.</i> , (2006)
Ecorce de pin	1.3-7.7	0.006	-	0.0015	559	Gendrault (2004)
Pulpe de betterave	0.2	-	-	-	1262	Reddad (2002)
Carapace de crabe	13.35	-	-	-	-	An <i>et al.</i> , (2001)
Noyau d'olive	0.187	-	-	-	1.25	Fiol <i>et al.</i> , (2006)
Coquille de lentille	0.19	-	-	-	0.049	Aydin <i>et al.</i> , (2008)
Enveloppe de blé	0.67	-	-	-	0.036	Aydin <i>et al.</i> , (2008)
Enveloppe de riz	0.83	-	-	-	0.038	Aydin <i>et al.</i> , (2008)

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N₂) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K.

III.2.2 Propriétés chimiques des biosorbants

III.2.2.1 Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le Tableau 4. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des biosorbants.

Tableau 4 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Fibre de jute	44.10	6.73	45.70	0.10	Phan <i>et al.</i> , (2006)
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.30	Phan <i>et al.</i> , (2006)
Pulpe de betterave	43.00	6.00	48.00	1.00	Reddad (2002)
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93	Allen <i>et al.</i> , (2003)
Bagasse de canne (Cuba)	46.90	5.49	47.40	0.18	Erlich <i>et al.</i> , (2005)
Bagasse de canne (Brésil)	47.00	5.98	46.8	0.21	Erlich <i>et al.</i> , (2005)
Charbon actif	97.05	-	1.48	-	Kang <i>et al.</i> , (2007)
Charbon Actif Commercial	88.17	0.80	3.34	0.63	Pardo-Botello <i>et al.</i> , (2004)
Charbon Actif Commercial	94.9	0.3	3.6	0.2	Faria <i>et al.</i> , (2004)
Charbon Actif Commercial	93.9	-	6.1	-	Morris et Newcombe ,(1994)

III.2.2.2 Chimie de surface

Le Tableau 5 montre que les biosorbants natifs présentent des groupements fonctionnels de surface. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important. La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique (*Lopez-Ramon et al., 1999*).

Tableau 5: Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g⁻¹).

<i>Biosorbant</i>	<i>Carboxyle</i>	<i>Lactone</i>	<i>Phénol</i>	<i>Carbonyle</i>	<i>Acidité totale</i>	<i>Alcalinité totale</i>	<i>pH</i>
Enveloppe de blé	0.146	0.020	0.842	-	1.008	0.00	6.1
Enveloppe de riz	0.166	0.076	1.212	-	1.454	0.00	6.0
Pulpe de betterave	0.246	0.220	0.109	-	0.575	-	5.5
Coquille de lentille	0,434	0,051	0.589	-	1.071	0.00	5,0

III.2.2.3 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. Les données présentées dans le Tableau 5, regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de *Wartelle et Marshall (2000)*, menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables (*Palmisano et Barlaz, 1996 ; Aguilar-Juarez, 2000*), 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 (*Palmisano et Barlaz, 1996*). L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

Tableau 6 : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.

Biosorbant	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Référence
Coque d'arachide	45.3	8.1	32.8	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de noisette	38.6	11.2	28.6	Wartelle et Marshall (2000)
Enveloppe de riz	13.0	7.2	43.0	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de coton	48.7	18.5	22.3	Wartelle et Marshall (2000)
Epi de maïs	38.4	40.7	9.1	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de soja	67.6	13.7	4.9	Wartelle et Marshall (2000)
Coque d'amande	40.5	19.7	27.2	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de noix noire	54.0	14.4	28.5	Reddad (2002)
Pulpe de betterave	22-24	-	2.0	Gendrault (2004)
Ecorce de pin	29.2	1.1	54.8	Phan <i>et al.</i> (2006)
Fibre de jute	58-62	20-22	12-15	Phan <i>et al.</i> (2006)
Fibre de noix de coco	64	-	22	Saeed <i>et al.</i> (2005)
Tronc de Papaye	34.1	-	37.33	Alténor (2008)
Racine de vétiver (Haïti)	21.54	20.09	33.07	Alténor (2008)

Tableau 7 : Capacité maximale q_m (mg.g^{-1}) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants.

Biosorbent	Colorant	q_m	Référence
Perle de chitosane réticulé	R. blue 2	2498	Chiou <i>et al.</i> , (2004)
Perle de chitosane réticulé	R. red 2	2422	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane réticulé	D. red 81	2383	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane réticulé	R. red 189	1936	Chiou et Li (2002)
Perle de chitosane réticulé	R. yellow 86	1911	Chiou <i>et al.</i> (2004)
Perle de chitosane	R. red 189	1189	Chiou et Li (2002)
Perle de chitosane (crabe)	R. red 222	1106	Wu <i>et al.</i> (2000)
Perle de chitosane (langouste, homard)	R. red 222	1037	Wu <i>et al.</i> (2000)
Chitosane	A. orange 12	973,3	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. orange 10	922,9	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. red 73	728,2	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. red 18	693.2	Wong <i>et al.</i> (2004)
Chitosane	A. green 25	645,1	Wong <i>et al.</i> (2004)
Paillette de chitosane (langouste, homard)	R. red 222	398	Wu <i>et al.</i> (2000)
Paillette de chitosane (crabe)	R. red 222	293	Wu <i>et al.</i> (2000)

Tableau 8: Comparaison des capacités d'adsorption de divers adsorbants pour le bleu de méthylène

Adsorbent	qm (mg/g)	References
Laines de verre	0.0243-2.2436	S. Chakrabarti et B.K. Dutta, 2005
Les graines de goyave ont activé le carbone	0.667-0.625	I.A. Rahman et B. Saad, 2003
Charbon actif de Coquille d'amande	1.33	A. Aygun., et al 2003
Cendres volantes de cylindracea de variétés de racemosa de Caulerpa	2.471-5.233	S. Cengiz and L. Cavas, 2008
Charbon actif de noix coquille	2.755-3.074	V.V. Basava Rao et S. Ram Mohan Rao, 2006
Poudre de feuille de Neem	3.53	A. Aygun.,et al 2003
Charbon actif d'abricot pierres	3.67-19.61	K.G. Bhattacharyya et A. Sharma, 2005
Argile	4.11	A. Aygun et al 2003
Brescrus de l'oceanica fi de P.	4.4-6.3	A. Gürses et al., 2004
Charbon actif par moelle de fibre de coco	5.56	M.C. Ncibi et al., 2007
Cosse de riz	5.87	D. Kavitha and C. Namasivayam,2007
Charbon actif de noisette	8.07	Ming-Cheng Shih, 2014
Coquille	8.82	A. Aygun.,et al 2003

III.3: Études réalisées au sein du laboratoire de génie des procédés chimique (LGPC) :

Depuis la création en 2000 du LGPC, beaucoup de travaux d'ingénieur, de master, de magister et de doctorat se sont penchés sur l'élimination des micropolluants par différents adsorbants. Les adsorbants qui ont été étudiés sont des déchets forestiers, telle que, les caroubiers sauvages, les cônes de P-brutia, el halpha.

Pour l'élimination des colorants cationiques (*Reffas et al.,2015*) ont étudié l'adsorption du colorant violet d'éthyle dans une solution aqueuse par déchets forestiers, de caroubiers sauvages (naturel). Cette étude montre que les meilleurs résultats sont obtenus pour $\text{pH}=2$, Le modèle de pseudo-second-ordre est le meilleur modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption avec un facteur de corrélation $R^2=0.999$ pour toutes les concentrations, les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle non linéaire de Sips, les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est spontanée et endothermique.

Pour l'élimination des colorants azoïques (*Bouguettoucha et al.,2014*) ont étudié l'adsorption du colorant Rouge Congo dans une solution aqueuse par déchets forestiers, des cônes de *P.brutia*. Cette étude montre que les meilleurs résultats sont obtenus pour $\text{pH}=4$, Le modèle de pseudo-second-ordre est le meilleur modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption avec un facteur de corrélation $R^2>0.983$ pour toutes les concentrations, les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle non linéaire de Sips, les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est spontanée et endothermique.

Pour l'élimination des colorants anionique (azoïques) (*Chebli et al.,2015*) ont étudié l'adsorption du colorant Rouge Congo dans une solution aqueuse par les fibres de *Stipa tenassicima* (Alfa). Cette étude montre que les meilleurs résultats sont obtenus pour $\text{pH}=4$, Le modèle de pseudo-second-ordre est le meilleur modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption avec un facteur de corrélation $R^2>0.996$, les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle non linéaire de Sips, les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est spontanée et endothermique.

PARTIE B

ETUDE

EXPERIMENTALE

Chapitre I

Synthèse et caractérisation des matériaux

I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes de préparation des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différents résultats de la caractérisation des échantillons préparés.

I.1 Matériels :

Les cônes de *P.brutia*

Le Pin brutia (*Pinus brutia* Ten.) est une espèce de la partie orientale de la Méditerranée proche parent du pin d'Alep. Dans l'espoir de disposer d'une alternative de valeur pour le reboisement, les forestiers algériens ont, dès les années 1950, introduit cette espèce dans un certain nombre d'arboretums implantés à travers le pays et sous des bioclimats variés. Les anciennes introductions de *P. brutia* en Algérie ont été effectuées d'une façon empirique, sans dispositif statistique et souvent sans identification des provenances (*Harfouche et al., 2004*).

I.2 Méthodes :

I. 2.1 Préparation de l'adsorbant à partir des cônes de *P .brutia*

Les cônes de *P.brutia* sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois, puis séchée à l'étuve pendant 12 heures à 80°C. Ensuite elles sont moulues et tamisé sur des tamis pour obtenir une dimension finale inférieure 0.5 mm. On obtient après lavage avec de l'eau distillée, le premier échantillon qui est une poudre fine appelé « *PCB-0M* ». Ensuite cette poudre est traitée avec une solution de H_2SO_4 (0.5M), puis lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'on obtient un pH=pH naturel, ensuite elle est séchée à l'étuve pendant 12heures à une température de 80°C. On obtient ainsi le deuxième échantillon dénoté « *PCB-0.5M* », le troisième échantillon qui est appelé « *PCB-3M* » est obtenu par une solution de H_2SO_4 (3M).

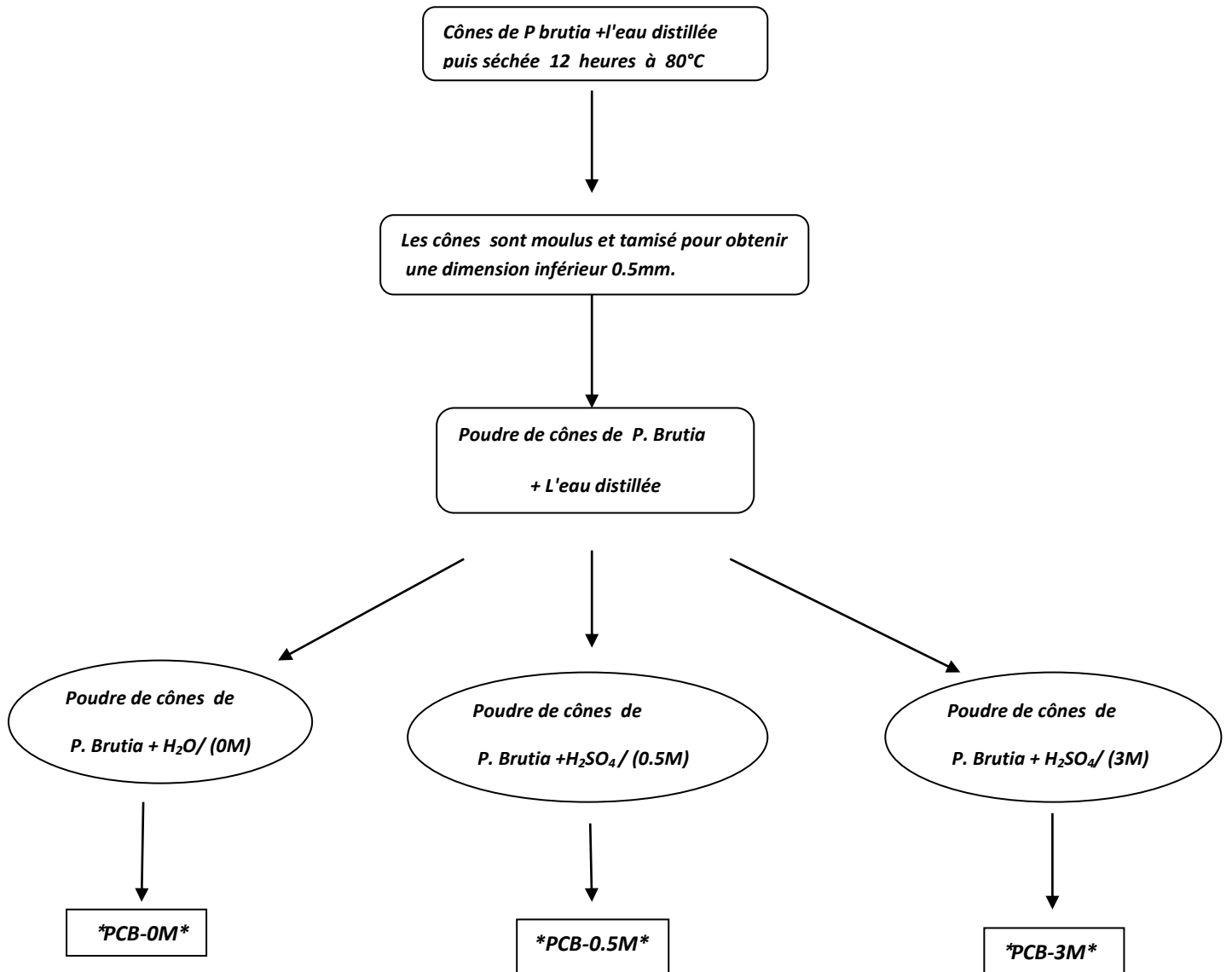


Figure 15 : Protocole de préparation des différents échantillons»

I.2.2 Caractérisation physico-chimique des échantillons

Après la synthèse, nous allons présenter les résultats des caractérisations physico-chimiques de nos matériaux. Ces caractérisations ont pour but de déterminer les propriétés de surface, IRTF.

I.2.2.1. Détermination des paramètres superficiels des adsorbants

A. Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})

Le point isoélectrique (le point de charge nulle) est le pH où les charges positives de la surface de l'adsorbant sont égales aux charges négatives. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ et le support devient un échangeur anionique; au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient alors échangeur cationique.

Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par Nandi (*Nandi et al., 2009*). Cette méthode consiste à ajouter 0,05 g de l'adsorbant à 50 mL de solution de NaCl (0.01M) à différents pH allant de 1 à 12 (On ajuste les pH avec des solutions de HCl et de NaOH à 0.01M). La suspension est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH_f). Le point isoélectrique est déterminé en traçant $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i . donne la valeur du pH_{PZC} . Les résultats concernant les trois échantillons à savoir PCB-0M, PCB-0.5M PCB-3M sont représentés sur la figure 16 ci jointe :

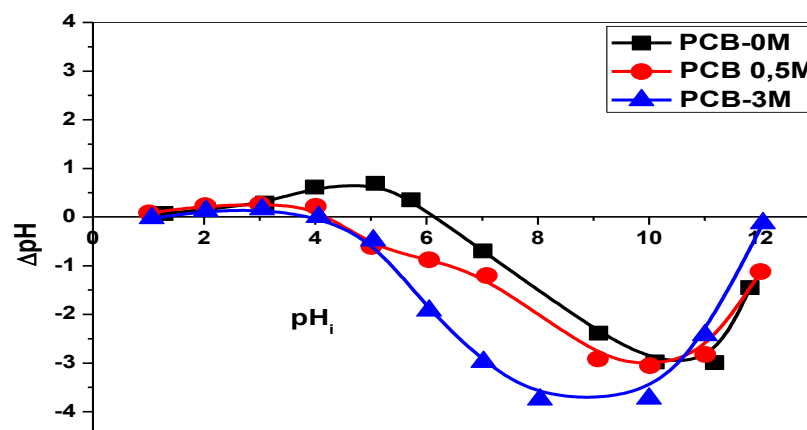


Figure16 : Les pH_{PZC} des échantillons : PCB-0M; PCB-0.5M et PCB-3M

B. Détermination des fonctions de surface

B. 1. Acidité de surface

L'acidité de surface est estimée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50 mL de solution NaOH 0.5 M dans un erlenmayer fermé. La suspension est agitée pendant 48 heures, filtrée et le reste de NaOH est titré avec une solution de HCl 0.5 M.

B.2. Basicité de surface

La basicité de surface est déterminée en mixant 500 mg d'adsorbant avec 50 mL de solution HCl 0.5 M dans un **erlenmayer** fermé. La suspension est agitée pendant 24 heures, filtrée et le reste de HCl est titré avec une solution de NaOH 0.5 M.

Les expériences ont été refaites trois fois pour l'obtention de résultats fiables. Le nombre de groupes acides a été calculé en se basant sur le fait que NaOH neutralise les groupements carboxyliques lac toniques et phénoliques et car. Le nombre des sites basiques a été déterminé à partir de la quantité de l'HCl qui réagit avec les cônes *de P.brutia* :

Tableau 9. Détermination des fonctions de surface.

L'adsorbant	Acidité (m.éq g/g)	Basicité (m.éq g/g)	pH _{pzc}
<i>PCB-0.5M</i>	1.6	0.65	4.2
<i>PCB-3 M</i>	5	3.5	4

I.2.2.2 Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La caractérisation par infrarouge IR est d'une importance capitale. Les spectres IR permettent d'une part de mettre en évidence certaines bandes de vibrations caractéristiques des fonctions propres aux surfaces de cônes de *P.Brutia* et d'autre part, elle met en évidence la présence de matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux ions alkylammonium intercalés dans le cas des cônes de *P.Brutia* par exemple.

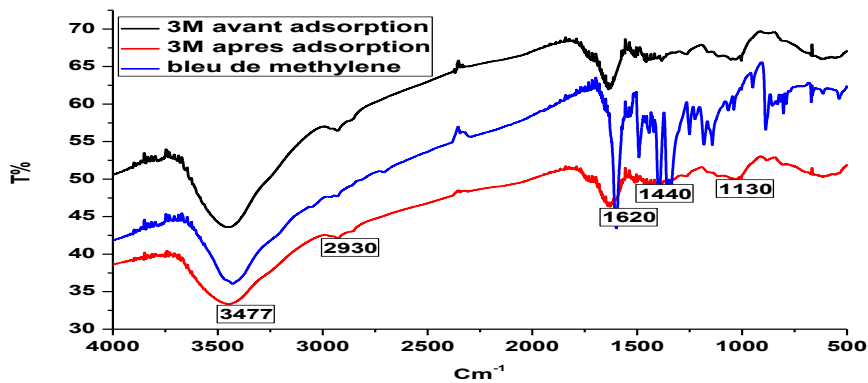
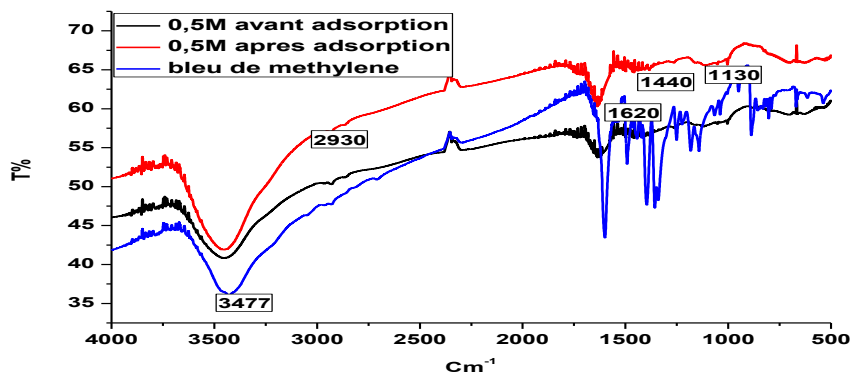
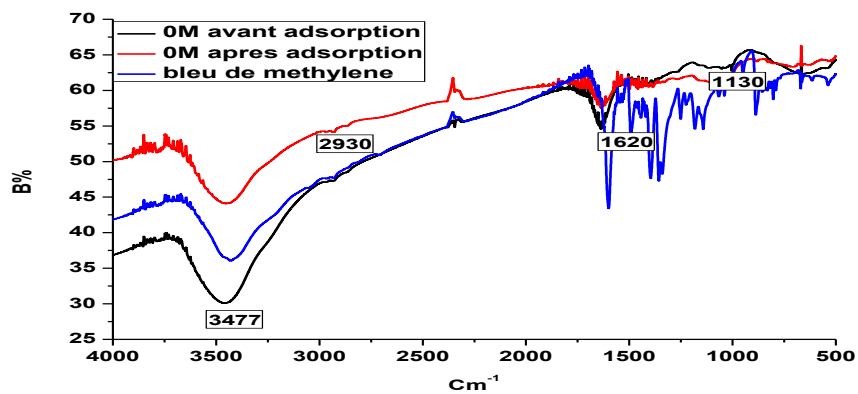


Figure 17: Spectres IR de la PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M. Les cônes de *P.brutia* avant et après l'adsorption du bleu de méthylène dans le domaine 4000-500 cm^{-1} .

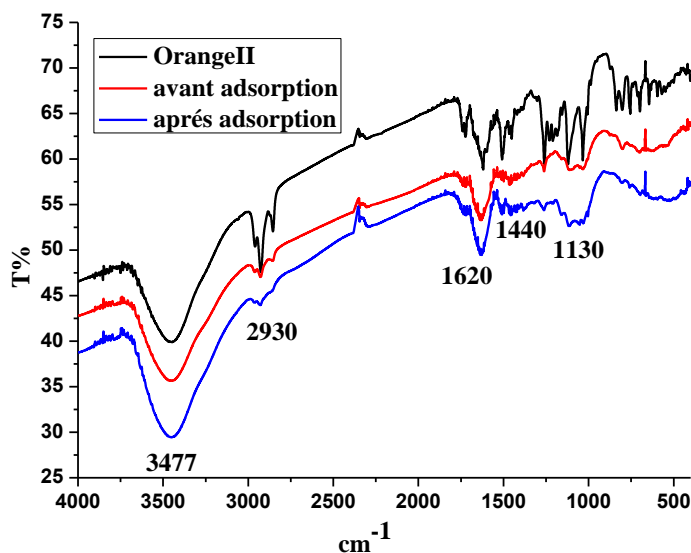


Figure 18: Spectres IR de la PCB-0.5M : Les cônes de *P.brutia* avant et après l'adsorption d'orange II dans le domaine 4000-500 cm^{-1} .

Les Figures 17,18, montre qu'une bande intense et large comprise entre 3300 et 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle se manifeste à 3477 cm^{-1} pour les cônes de *P.brutia*.

Le déplacement du pic de 3477 cm^{-1} est du aux processus d'adsorption et de pyrolyse de l'échantillon cônes de *P.brutia*. La bande autour de 1620 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. La bande à 1130 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes lactonique et phénolique.

A 1620 cm^{-1} , est assignée la bande de vibration C=C du cycle benzénique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons C-O.

Chapitre II

*Etude de l'élimination du
bleu de méthylène et de
l'orange II*

II.1 Introduction

L'adsorption des molécules organiques sur un adsorbant dépend de divers facteurs comme le pH de la solution, la concentration initiale de la molécule étudiée, le temps de contact, les concentrations de sels, la température, notamment la quantité et la structure de l'adsorbant utilisé.

Dans notre présent travail, on a étudié l'influence de ces facteurs sur l'adsorption de l'orange II et le bleu de méthylène sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M et PCB-3M précédemment préparés. L'étude a été menée en réacteur discontinu (système batch).

II.2 Cinétiques d'adsorption d'orange II et du bleu de méthylène sur les matériaux préparés

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées des colorants Bleu de méthylène et orange II depuis leur mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, dans des erlens de 50 ml agités sur des plaques d'agitation avec une vitesse 250 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à intervalles de temps bien définis de 7 h jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La densité optique de la concentration des colorants a été déterminée par spectrométrie UV Visible en utilisant un Spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 UV vis à une longueur d'onde de 664 et 484 nm respectivement pour bleu de méthylène et Orange II.

La quantité de l'adsorbat exprimée en moles ou mg, fixé sur un gramme de matériau, est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = (C_0 - C_e) * V / m \quad \text{Eq.25}$$

Où les paramètres représentent :

q_{ads} (mg/g) est quantité de l'adsorbat par unité de masse en un temps t pour la cinétique, et pour un temps d'équilibre pour les isothermes ;

C_0 (mg/L) est la concentration initiale de la solution de l'adsorbat ;

C_e (mg/L) est la concentration résiduelles de la solution de l'adsorbat à l'équilibre;

V (L) est le volume de la solution de l'adsorbat ;

m (g) est la masse de l'adsorbant ;

On peut également donner les quantités adsorbées en « R% » qui est le rendement d'élimination des adsorbants par la relation suivante :

$$R (\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad \text{Eq.26}$$

Où :

$R (\%)$ est le pourcentage de la quantité d'adsorbat fixée ;

C_0 (mg/L) est la concentration initiale de l'adsorbat;

C_e (mg/L) est la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre.

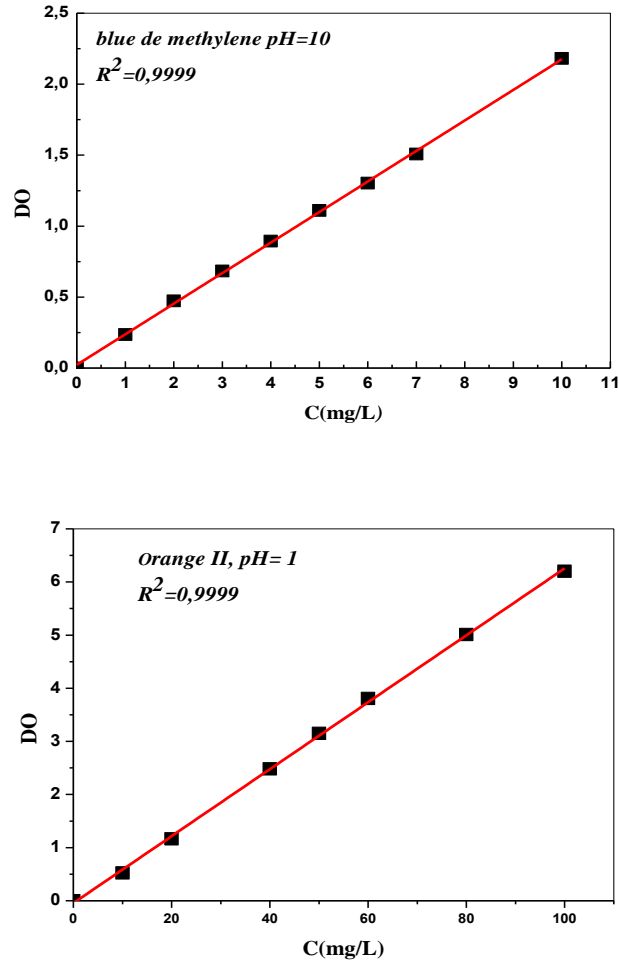


Figure 19 : Courbes d'étalonnage des colorants orange II (pH 1), bleu de méthylène (pH 10)

II.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de l'Orange II et du bleu de méthylène

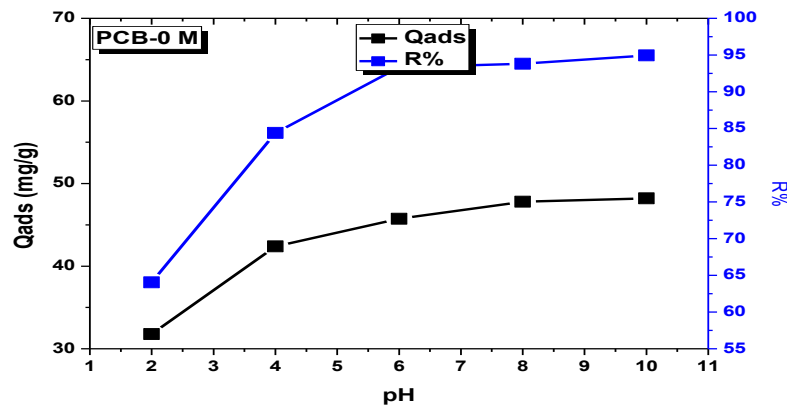
Le pH initial est un paramètre très important sur l'adsorption : Il peut changer :

- 1) la charge de la surface de l'adsorbant,
- 2) le degré de l'ionisation de l'adsorbat et l'adsorbant
- 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (*Nandi et al., 2009*)

L'effet du pH de la solution sur l'élimination de l'Orange II et du bleu de méthylène a été étudié pour une concentration de 50 mg/L et une masse de l'adsorbant de 50 mg, le maximum d'adsorption d'après la **figure 20-21**, se situe à pH1 pour l'Orange II et à pH 10 pour le bleu de méthylène

a) **Bleu de méthylène :**

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du bleu de méthylène a été étudié dans des conditions identiques pour les cônes de *P.brutia* PCB-0M .PCB-0.5M .PCB-3M. Les données présentées sur la Figure 20, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des cônes de *P.brutia* PCB-0M .PCB-0.5M .PCB-3M apparaît très semblable. L'évolution de l'adsorption dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} des PCB-0M .PCB-0.5M .PCB-3M qui est respectivement d'environ 6.2 ,4.2, 4. Dans ce cas, les cônes de *P.brutia* est chargé positivement. La molécule du bleu de méthylène en solution est chargée positivement). La diminution de l'adsorption s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule du bleu de méthylène (positive) et la surface de plus en plus positive des cônes de *P.brutia*. Le pH augmente en tendant vers le pH_{pzc} des cônes de *P.brutia* car la charge de surface des cônes de *P.brutia* devient peu à peu nulle puis change alors de signe pour $pH > pH_{pzc}$. Dans ce cas, les cônes de *P.brutia* est chargé négativement. La molécule du Bleu de méthylène en solution est chargée positivement. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe bleu de méthylène (positive) et la charge négative des cônes de *P.brutia* qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule du bleu de méthylène (interaction entre dipôles permanents)



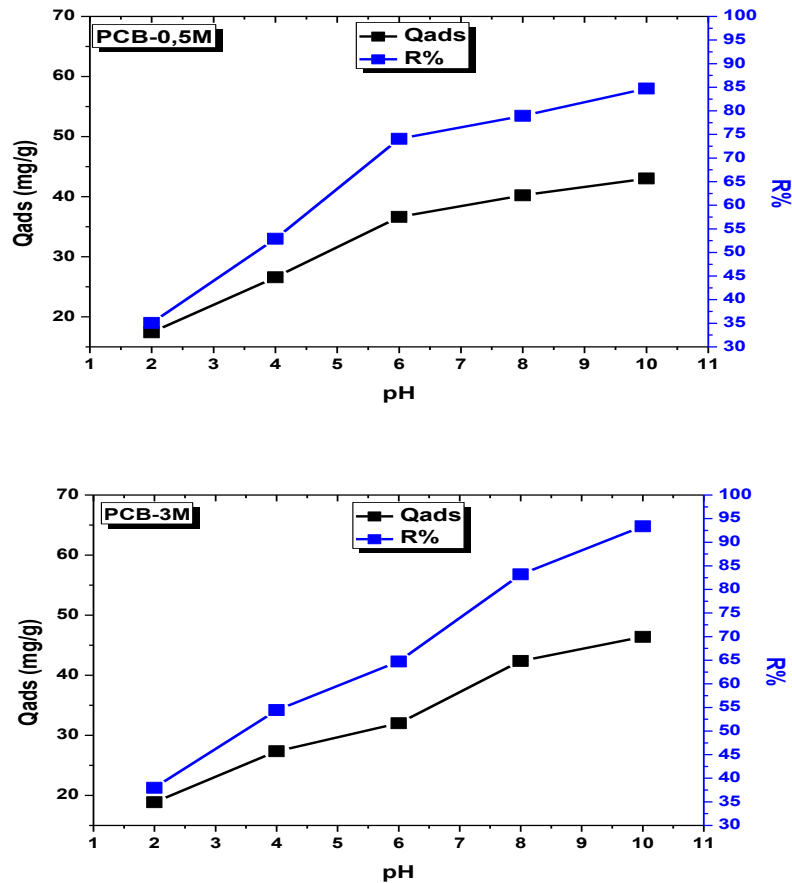


Figure 20 : effet de pH de l'adsorption de bleu de méthylène sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M ($m = 50$ mg, $V = 50$ mL, $T = 25 \pm 2$ °C, $V_{it} = 250$ tr/min)

b) Orange II

L'effet du pH de la solution sur l'élimination de l'Orange II a été étudié dans des conditions identiques pour les cônes de *P.brutia*. Les données présentées sur la Figure 21, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des cônes de *P.brutia* apparaît très semblable. L'évolution de l'adsorption dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} des PCB-0M .PCB-0.5M .qui est respectivement d'environ 6.2, 4.2 dans ce cas, les cônes de *P.brutia* est chargé positivement. La molécule de l'Orange II en solution est chargée négativement. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe Orange II (négatif) et la charge positive des cônes de *P.brutia* qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule de l'Orange II (interaction entre dipôles permanents). Cette interaction va diminuer lorsque le pH augmente en tendant vers le pH_{pzc} des cônes de *P.brutia* car la charge de surface des cônes de *P.brutia* devient peu à peu nulle puis change alors de signe pour $pH > pH_{pzc}$. Par ailleurs, l'adsorption n'est pas seulement due à des interactions électrostatiques mais aussi à des interactions dispersives

(forces de Van der Waals). La diminution de l'adsorption pour des pH de plus en plus grands s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule de l'Orange II (négative) et la surface de plus en plus négative des cônes de *P.brutia* lorsque la solution devient de plus en plus basique.

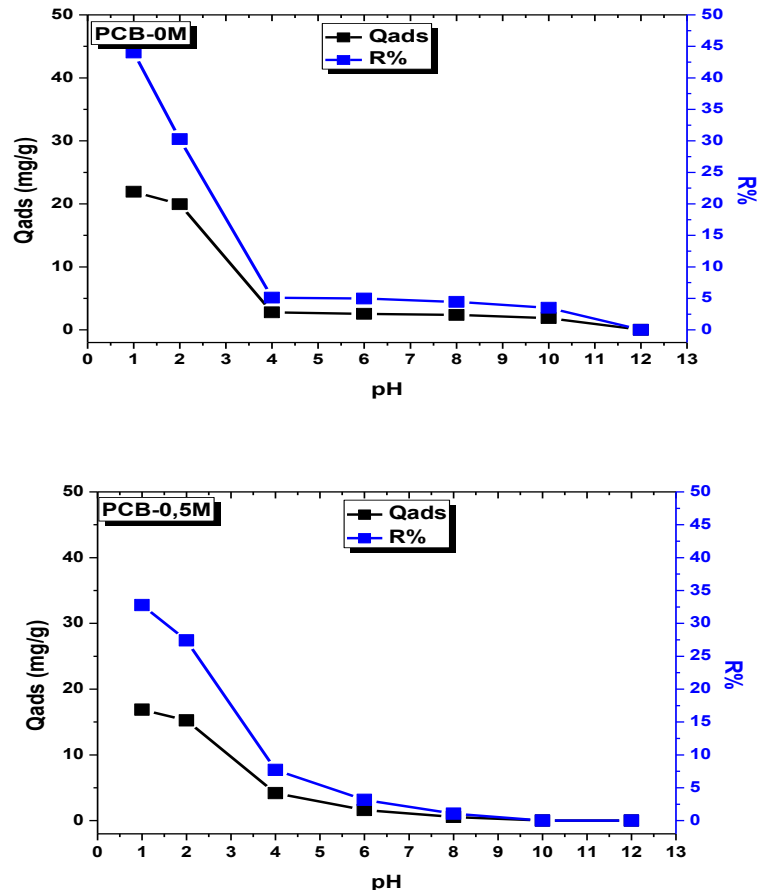


Figure 21 : effet de pH de l'adsorption de l'orange II sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, (m = 50 mg, V = 50 mL, T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)

II.2.2 Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'orange II et bleu de méthylène sur les matériaux PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M.

La cinétique d'adsorption nous renseigne sur la vitesse à laquelle l'adsorbant est éliminé et le mécanisme. Elle représente une étude importante pour le processus d'adsorption. Elle permet de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption de l'orange II et le bleu de méthylène, pour les concentrations initiales suivantes 20, 50 et 100 mg/L. L'étude de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène en fonction de la concentration initiale et du temps de contact sur la PCB-0M, PCB-0.5M et PCB-3M est présentée sur la **figure 22**. L'étude de la cinétique d'adsorption de l'orange II sur la PCB-0M, PCB-0.5M est présentée sur la **figure 23**.

a) Bleu de Méthylène :

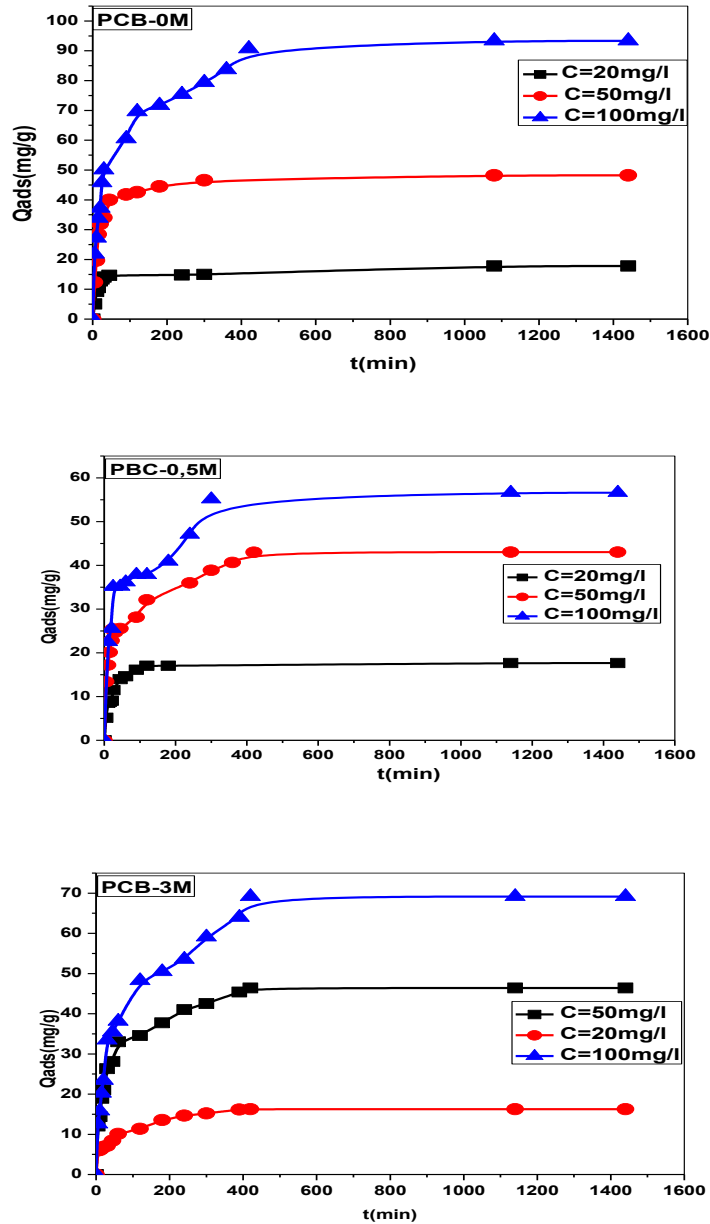


Figure 22 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux PCB-0M.PCB-0.5M.PCB-3M, ($m = 50$ mg, $V = 50$ ml, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH = 10$, $V_{it} = 250$ tr/min)

b) Orange II :

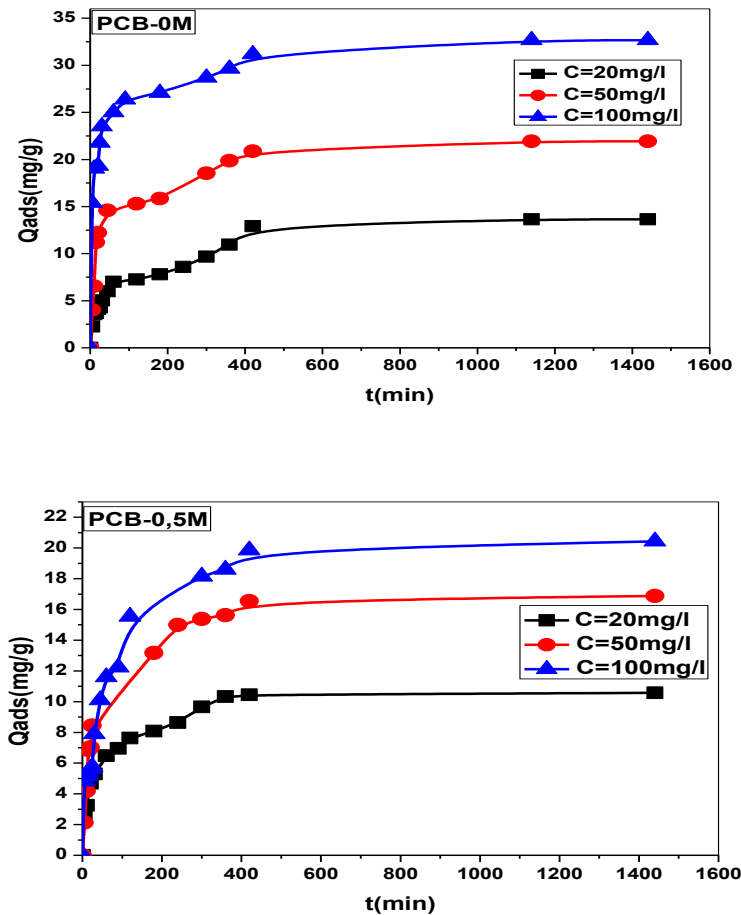


Figure 23 : Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M. ($m = 50\text{ mg}$, $V = 50\text{ mL}$, $T = 25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1$, $V_{it} = 250\text{ tr/min}$)

Les courbes obtenues montrent que lorsque la concentration initiale de la solution augmente, la quantité adsorbée augmente aussi. D'après l'allure des courbes, on peut dire qu'il y a beaucoup d'affinité entre les deux colorants et les supports étudiés. L'adsorption est très rapide dès les premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 5 h et 7h respectivement pour les faibles et fortes concentrations pour le bleu de méthylène. Pour l'Orange II, l'adsorption est un peu plus lente. L'équilibre est atteint au bout de 7 h respectivement pour les faibles et fortes concentrations. On remarque également que la vitesse d'adsorption diminue lorsque la concentration initiale augmente, car la force motrice des molécules diminue. Pour les premières minutes, l'existence de nombreux sites libres sur la surface de l'adsorbant permet une fixation rapide des molécules d'adsorbat. Cette étape est suivie d'une diffusion vers des sites moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites seront occupés. On remarque aussi que la PCB-0M adsorbe nettement mieux que la PCB-0.5M et PCB-3M, par exemple la quantité adsorbée de le bleu de

méthylène passe de 17.67406 mg/g à 17.7995 mg/g pour une concentration initiale $C_0 = 20$ mg/L et passe de 56.5905 mg/g à 93.3466 mg/g pour $C_0 = 100$ mg/L. Pour l'Orange II, les quantités adsorbées sur les deux supports sont pratiquement proches et cela pour les faibles et fortes concentrations car on passe de 10.5711 mg/g à 13.6479 mg/g pour $C_0 = 20$ mg/L et de 20.4324 mg/g à 32.6602 mg/g pour $C_0 = 100$ mg/L.

II.2.3 Etude du mécanisme d'adsorption des deux colorants sur les matériaux (modèles cinétiques)

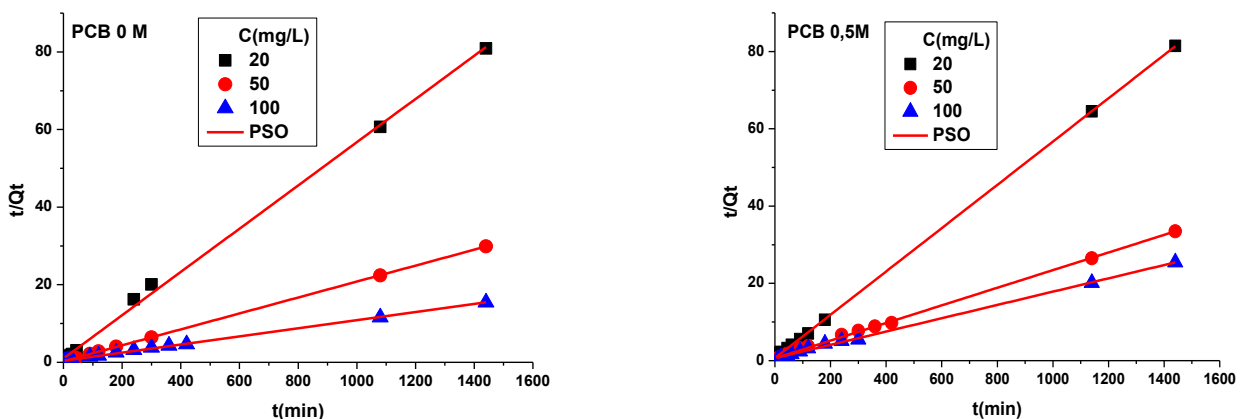
Il est très important de connaître la vitesse et le mécanisme par lequel le polluant est éliminé par les matériaux. Pour cela, trois modèles de cinétique ont été appliqués afin d'évaluer les paramètres d'adsorption. Les modèles appliqués sont :

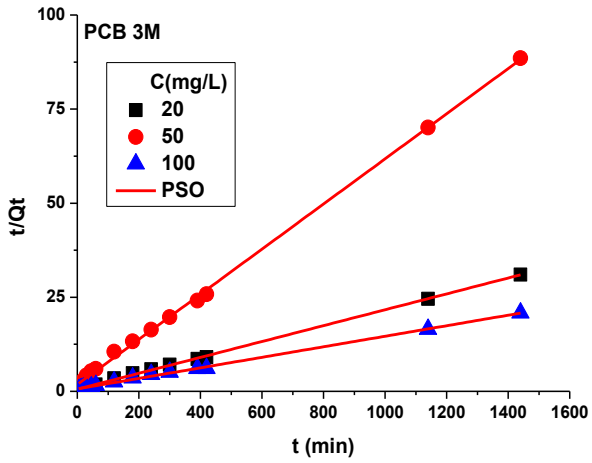
- Le modèle de pseudo-premier-ordre
- Le modèle de pseudo-second-ordre
- Le modèle de la diffusion intra particulaire.
- Le modèle d'Elovich

Le rapprochement des résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation est mesuré par les coefficients de corrélation R^2 donnés par le tracé des différents modèles. Les résultats obtenus sont donnés dans les **tableaux 10, 11 et 12** Les modèles de cinétique sont donnés sur les **figures 24 et 25**.

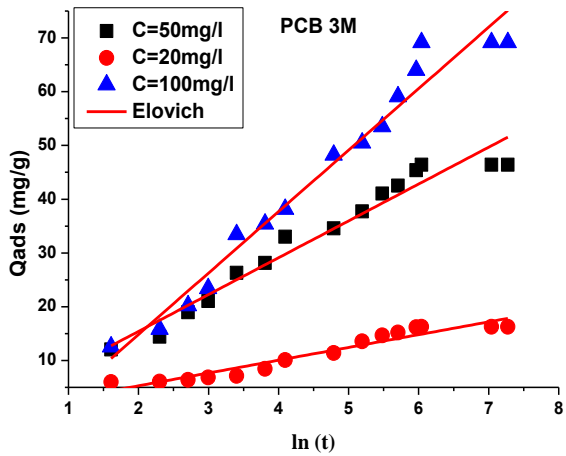
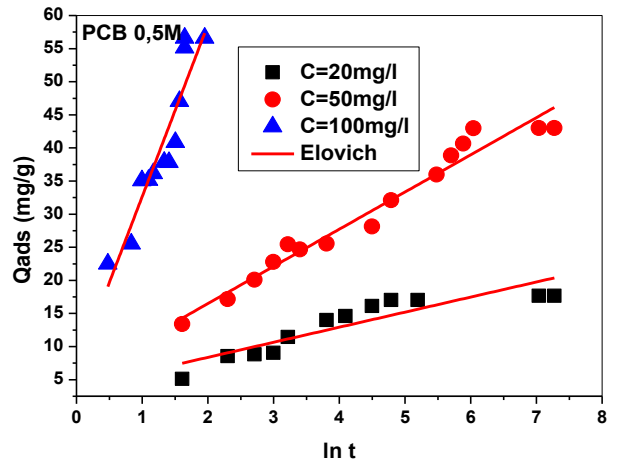
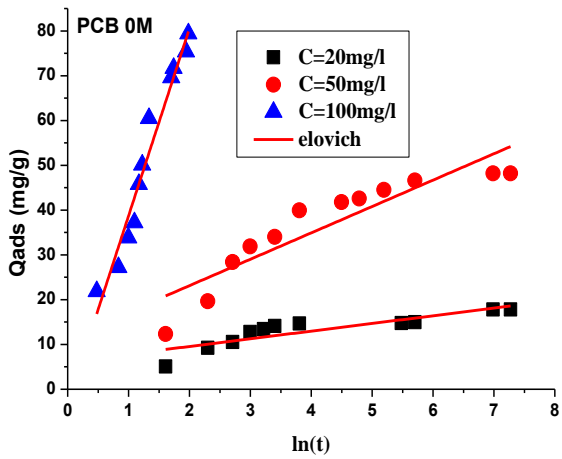
Bleu de Méthylène :

A





B



C

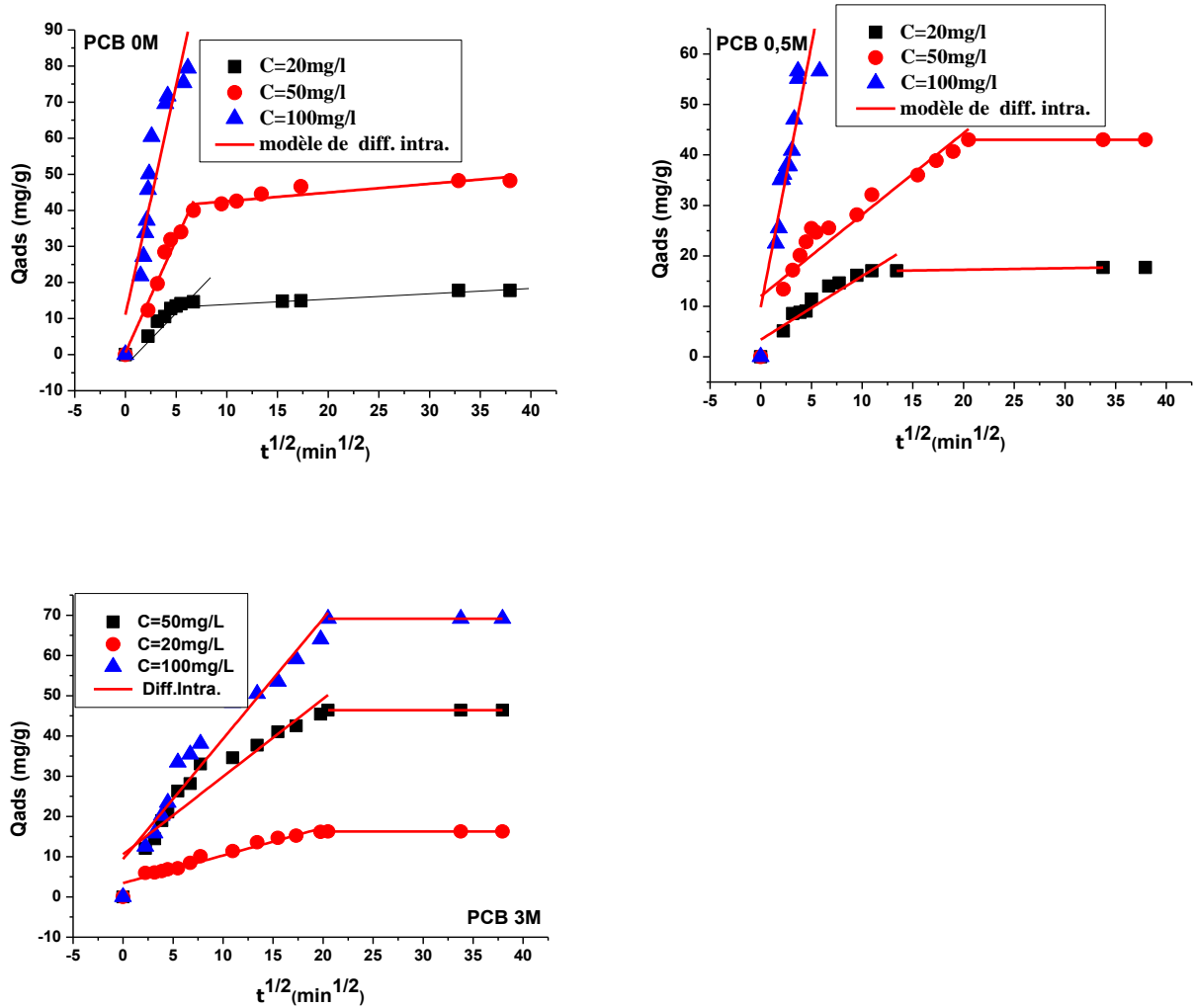
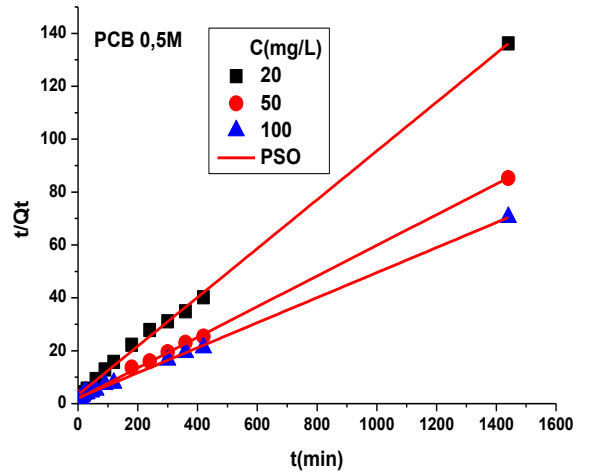
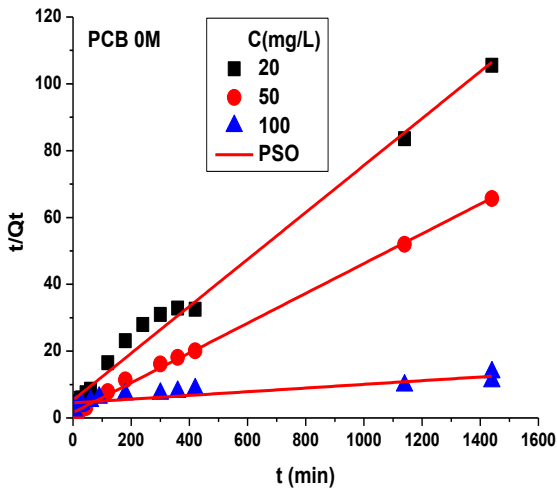


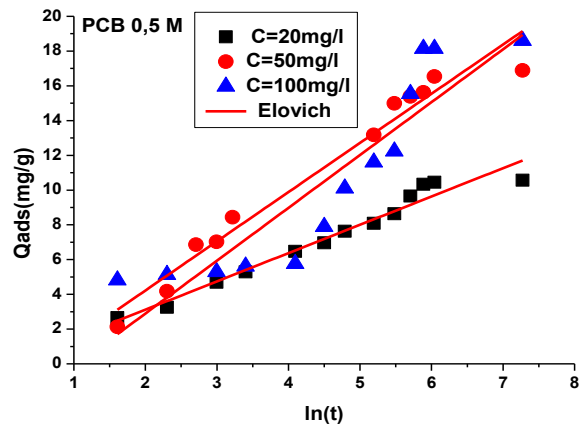
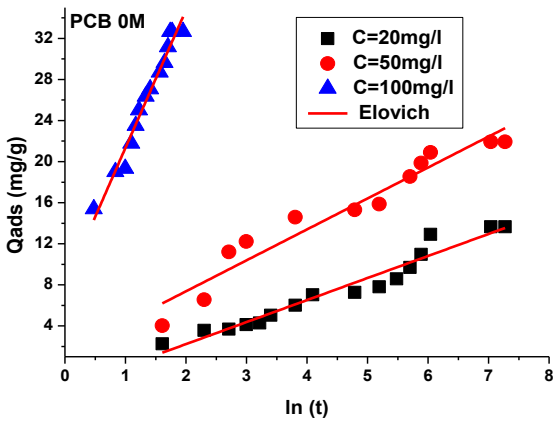
Figure24 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les trois supports, A : Pseudo second ordre ; B modèle d'Elovich ; C, modèle de diffusion Intra-particulaire. ($m = 50$ mg, $V = 50$ mL, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH=10$, $V_{it} = 250$ tr/min)

Orange II :

A



B



C

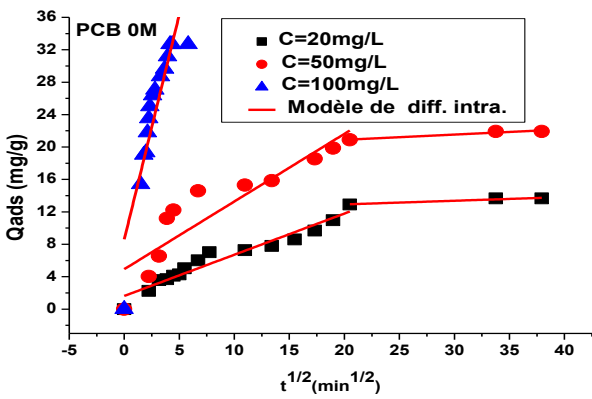


Figure 25 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les PCB 0M et PCB 0.5M, A : Pseudo second ordre ; B modèle d'Elovich ; C, modèle de diffusion Intra-particulaire. ($m = 50$ mg, $V = 50$ mL, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH=1$, $Vit = 250$ tr/min)

Tableau 10 Paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($pH_{MB} = 10$, $pH_{OII} = 1$, $T = 298K$, $m = 50$ mg, $V = 50$ mL, $Vit_{ag} = 250$ tr/min).

Colorant		C_0 (mg/L)	Q_e exp (mg/g)	Pseudo 1er Ordre			Pseudo 2 ^{ème} Ordre		
				$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	2R	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (min ⁻¹)	2R
BM	0M	20	17.7995	13.29	-3.128E	0.684	17.94	0.003	0.998
		50	48.1995	30.77	0.00127	0.985	48.76	0.0015	0.999
		100	93.3466	82.57	0.00127	0.991	35.55	0.00007	0.566
	0.5M	20	17.6740	33.88	0.01104	0.914	17.84	0.00471	0.999
		50	43.0144	33.88	0.01104	0.724	43.84	0.00083	0.999
		100	56.5905	54.81	-4.866E-5	0.423	180.18	0.000003	0.314
	3M	20	16.261	13.23	0.01043	0.926	16.68	0.0019	0.999
		50	46.396	31.80	0.00807	0.949	47.39	0.00077	0.999
		100	69.15	51.67	0.00574	0.953	71.48	0.000302	0.998
OrII	0M	20	13.6479	11.16	0.00475	0.843	14.23	0.00094	0.989
		50	21.9311	14.51	0.00569	0.908	22.42	0.00124	0.998
		100	32.6602	30.41	-2.9428E	0.839	181.16	0.000006	0.826
	0.5M	20	10.5711	8.67	0.00899	0.935	10.85	0.0025	0.998
		50	16.8823	13.25	0.0077	0.960	17.27	0.0017	0.999
		100	20.4324	18.57	-6.2318E	0.940	58.14	0.000054	0.631

Tableau 11: Paramètres du modèle de diffusion Intraparticulaire de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($pH_{MB} = 10$, $pH_{OII} = 1$, $T = 298K$, $m = 50mg$, $V = 50mL$, $Vit_{ag} = 250tr/min$).

Colorant		C ₀ (mg/L)	Modèle de diffusion Intraparticulaire					
			1ere étape			2ème étape		
			ki (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C _i (mg/g)	² R	ki (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C _i (mg/g)	² R
BM	0M	20	0.811	6.34	0.42	0.148	12.489	0.947
		50	6.25	0.61	0.96	0.2418	40.1027	0.784
		100	12.74	11.10	0.85	-	-	-
	0.5M	20	1.26	3.39	0.86	0.03067	16.6385	1
		50	1.62	11.99	0.86	0.00178	42.9502	0.895
		100	10.39	9.85	0.82	-	-	-
	3M	20	0.68	3.43	0.93	-3.7946E-31	16.261	-
		50	1.93	10.61	0.88	-1.520E-31	46.396	1
		100	2.99	9.41	0.94	0	69.15	-
OrII	0M	20	0.51	1.63	0.94	0.0451	12.018	0.895
		50	0.83	4.93	0.81	0.06433	19.6061	0.895
		100	5.54	8.61	0.81	-	-	-
	0.5M	20	0.52	1.61	0.90	-	-	-
		50	0.49	1.13	0.98	-	-	-
		100	0.047	15.13	0.16	-	-	-

Tableau 12: Paramètres du modèle d'Elovich de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($pH_{MB} = 10$, $pH_{OII} = 1$, $T = 298K$, $m = 50mg$, $V = 50mL$, $Vit_{ag} = 250tr/min$).

Modèle d'Elovich					
Colorant		C_0 (mg/L)	α	β	R^2
BM	0M	20	20.9886	1.71161	0.748
		50	1.16447	5.89051	0.819
		100	0.02219	41.82709	0.953
	0.5M	20	2.3539	2.27635	0.803
		50	0.45423	5.61699	0.962
		100	0.04983	25.9657	0.863
	3M	20	0.1874	6.851	0.953
		50	0.52799	2.377	0.924
		100	0.04335	11.43	0.968
OrII	0M	20	0.1781	2.1455	0.947
		50	0.5187	3.0131	0.933
		100	0.13438	13.423	0.969
	0.5M	20	0.56322	1.62879	0.960
		50	0.21252	2.83088	0.961
		100	0.1154	3.04087	0.815

II.2.5 Effet de la force ionique

II.2.5.1 Effet de la force ionique des sels sur l'adsorption de bleu de méthylène et de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M.

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup de sels, ces derniers peuvent avoir un effet considérable sur l'adsorption et par conséquent l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Donc, il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique de trois sels modèles NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄ et avec concentration 0.1M et en concentrations différentes 0.1, 0.5, 0.05 M pour étudier leurs influences de NaCl sur l'adsorption de bleu de méthylène et l'orange II sur PCB-0M et PCB-0.5M.

Les masses des sels sont d'abord dissoutes dans les erlens (50 mL de solution) avant d'introduire les masses de l'adsorbant (50 mg), le temps de contact est toujours de 7 h, le pH est de 10 et 1 pour le bleu de méthylène et l'Orange II respectivement avec une concentration initiale C₀=20 à 200 mg/L pour les deux colorants.

Les résultats sont représentés sur les **Figures 26.27.28.29**.

Bleu de Méthylène :

Pour le bleu de méthylène, on voit que lorsque la concentration de NaCl et Na₂SO₄ augmente, la quantité adsorbée de colorant diminue. Par contre Na₂CO₃ augmente, la quantité adsorbée augmente.

En présence de NaCl, elle passe de 112.9582 mg/g à 104.2476 mg/g lorsque la concentration de NaCl passe de 0.1 à 0.5 M. On sait que à pH10, le colorant s'adsorbe surtout par une interaction électrostatique entre le groupe bleu de méthylène (positive) et la charge négative des poudres des cônes de *P.brutia* qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule du bleu de méthylène (interaction entre dipôles permanents). Dans ce cas en présence de NaCl, il peut y avoir compétition d'adsorption d'anions et de ce fait l'adsorption du bleu de méthylène diminue.

* En présence de NaCl et Na₂SO₄, l'adsorption du bleu de méthylène diminue, Donc la présence d'anions sulfate et carbonates ont un impact certain sur l'adsorption du bleu de méthylène.

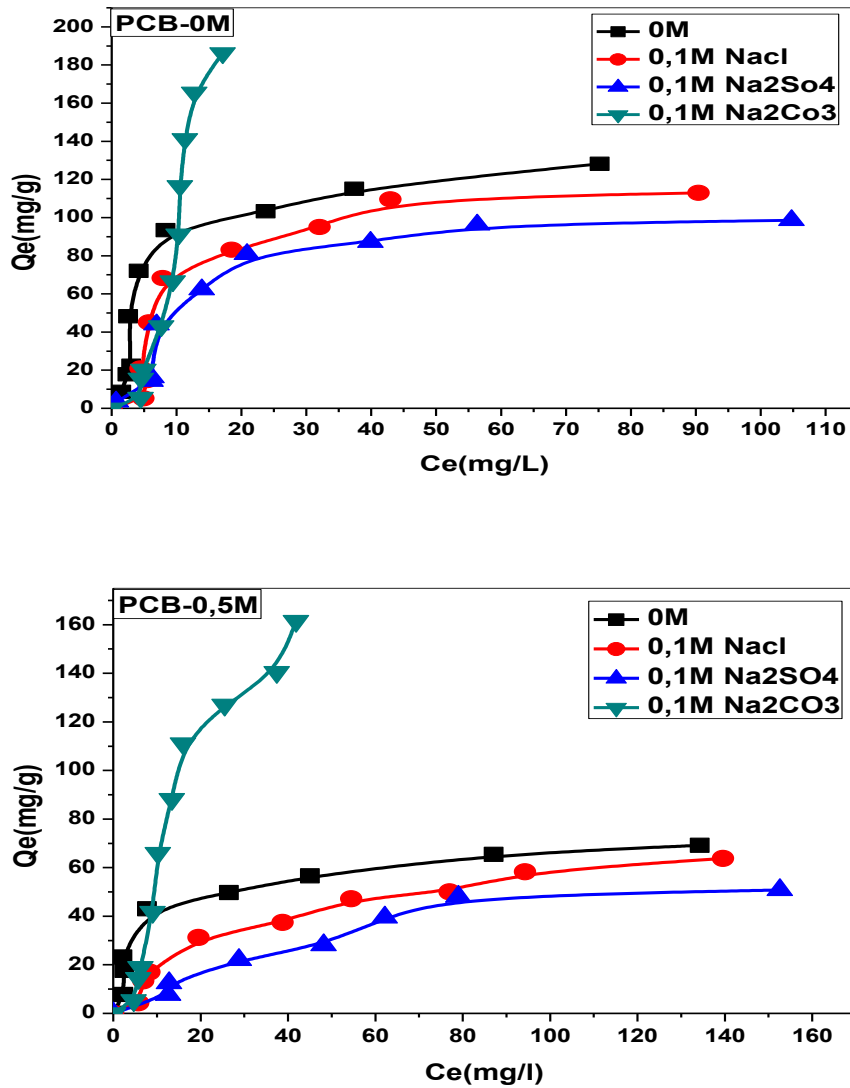


Figure 26 : Effet de la force ionique sur l'adsorption du bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH = 10 ; m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)

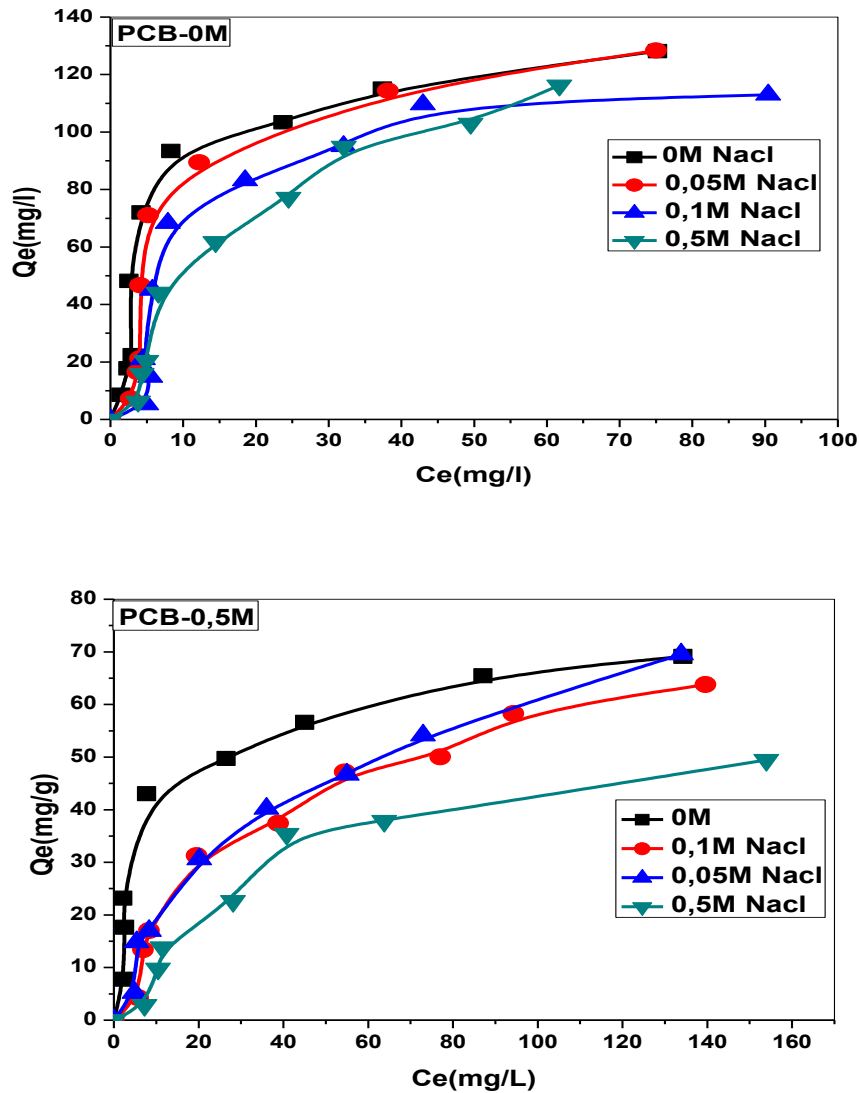


Figure 27 : Effet de la concentration de NaCl sur l'adsorption du bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0,5M (pH = 10 ; m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)

Orange II :

Pour l'orange II, On observe que l'ajout de Na_2CO_3 la quantité adsorbée de colorant diminue, par contre l'ajout de Na_2SO_4 et NaCl permet d'augmenter la quantité adsorbé, donc on peut dire que Na_2SO_4 et NaCl favorise l'adsorption de l'orange II sur les poudres de P. brutia.

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de NaCl , on peut interpréter ces résultats en faisant appel à la théorie de Gouy-Chapman sur la double couche de diffusion qui prévoit que l'épaisseur de cette couche serait faible avec la force ionique ce qui facilite le rapprochement des molécules d'adsorbât et les particules d'adsorbant (*N. Barka.,et al 2006*) , de plus , lorsque le NaCl est dans l'eau il se dissout facilement donc les interactions eau-NaCl

augmentent ce qui affaiblit les liaisons (ORII-eau), donc son hydrophobicité augmente ce qui favorise son adsorption.

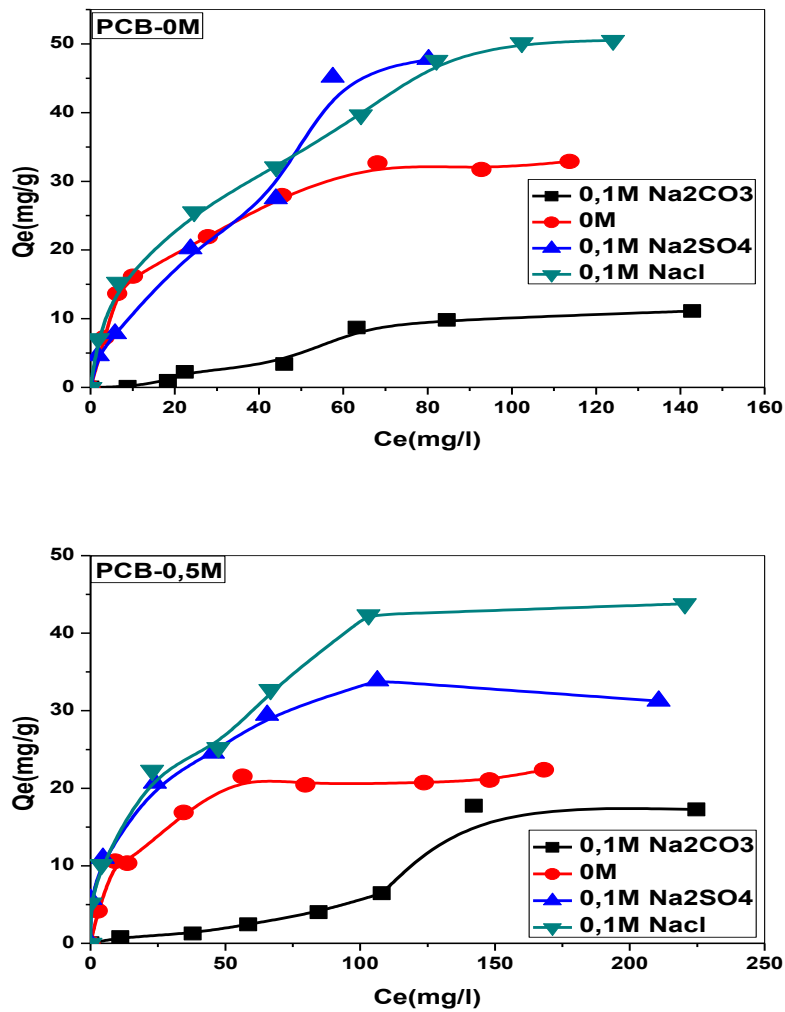


Figure 28: Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0,5M ($\text{pH} = 1$; $m = 50$ mg ; $V = 50$ mL ; $T = 25 \pm 2$ °C, $V_{it} = 250$ tr/min)

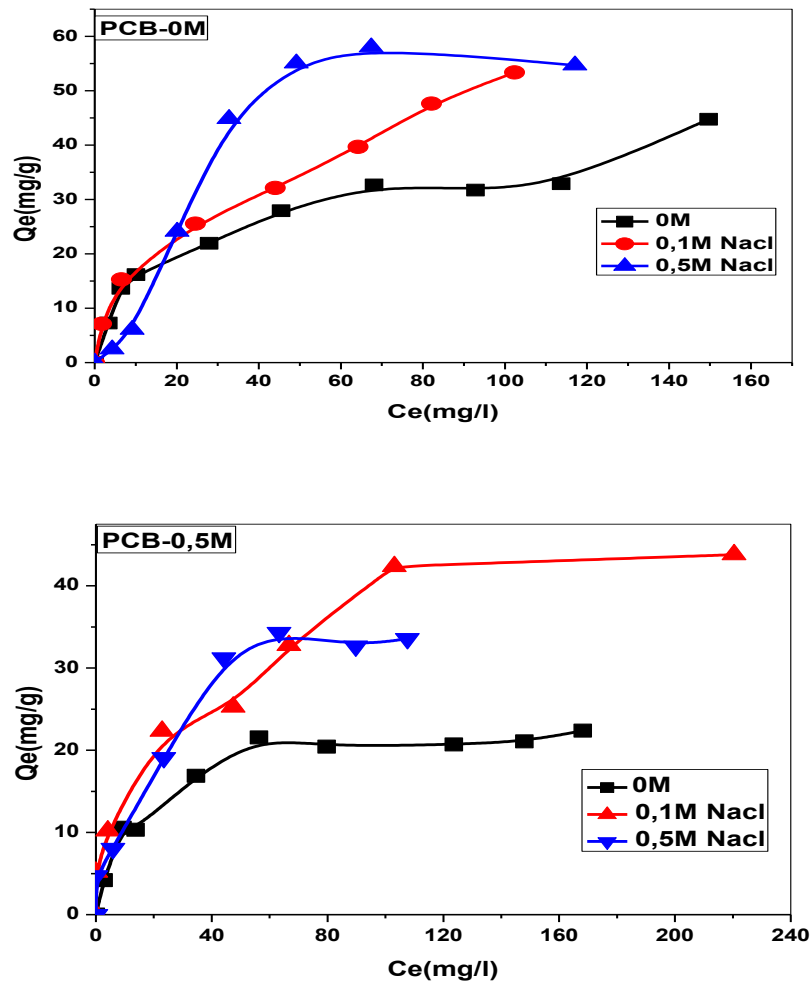


Figure 29: Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'orange II sur PCB-0M, PCB-0,5M (pH = 1 ; m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)

II.2.5.2 Effet des substances organique sur l'adsorption du bleu de méthylène et de l'Orange II sur les trois supports :

Bleu de Méthylène :

D'après la figure 30 on constate que la présence de l'acide humique ou la matière organique naturelle qui existe dans l'eau de ville influence d'une manière considérable l'isotherme d'adsorption. On constate d'après la figure 30 que la quantité adsorbée passe de 127 mg/g dans le cas de PCB 0 à une valeur de 144 mg/g en présence de l'acide humique idem pour le cas de PCB 0.5. On peut dire que la présence de l'acide humique favorise nettement le processus d'adsorption.

Alors que pour le cas de la MON, on constate pour le cas de PCB 0.5 M, un effet inhibiteur du processus d'adsorption, cependant pour le matériau natif (0M), on observe le cas inverse, c'est-à-dire un effet inhibiteur de l'adsorption de l'Orange sur le PCB.

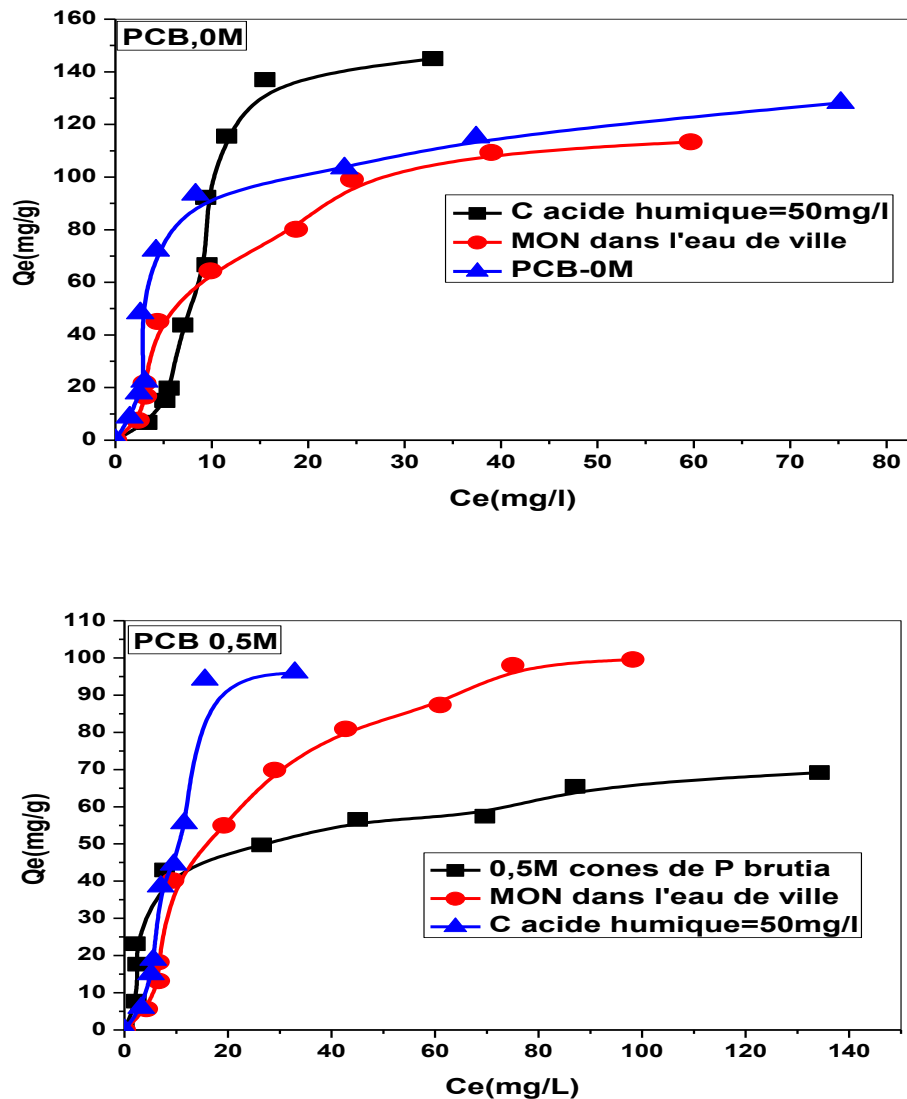


Figure 30: Effet de l'acide humique et l'eau de robinet sur l'adsorption de le bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M ($m = 50 \text{ mg}$; $V = 50 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{it} = 250 \text{ tr/min}$)

Orange II :

Sur la figure 30, on observe qu'il n'y a pas d'effet ni de l'acide humique ni de la matière organique naturelle (MON) pour le cas de PCB0.5, tandis que pour le cas de PCB 0M, l'effet accélérateur de la matière organique est prépondérant, où capacité d'adsorption à l'équilibre est doublée (50 mg/g).

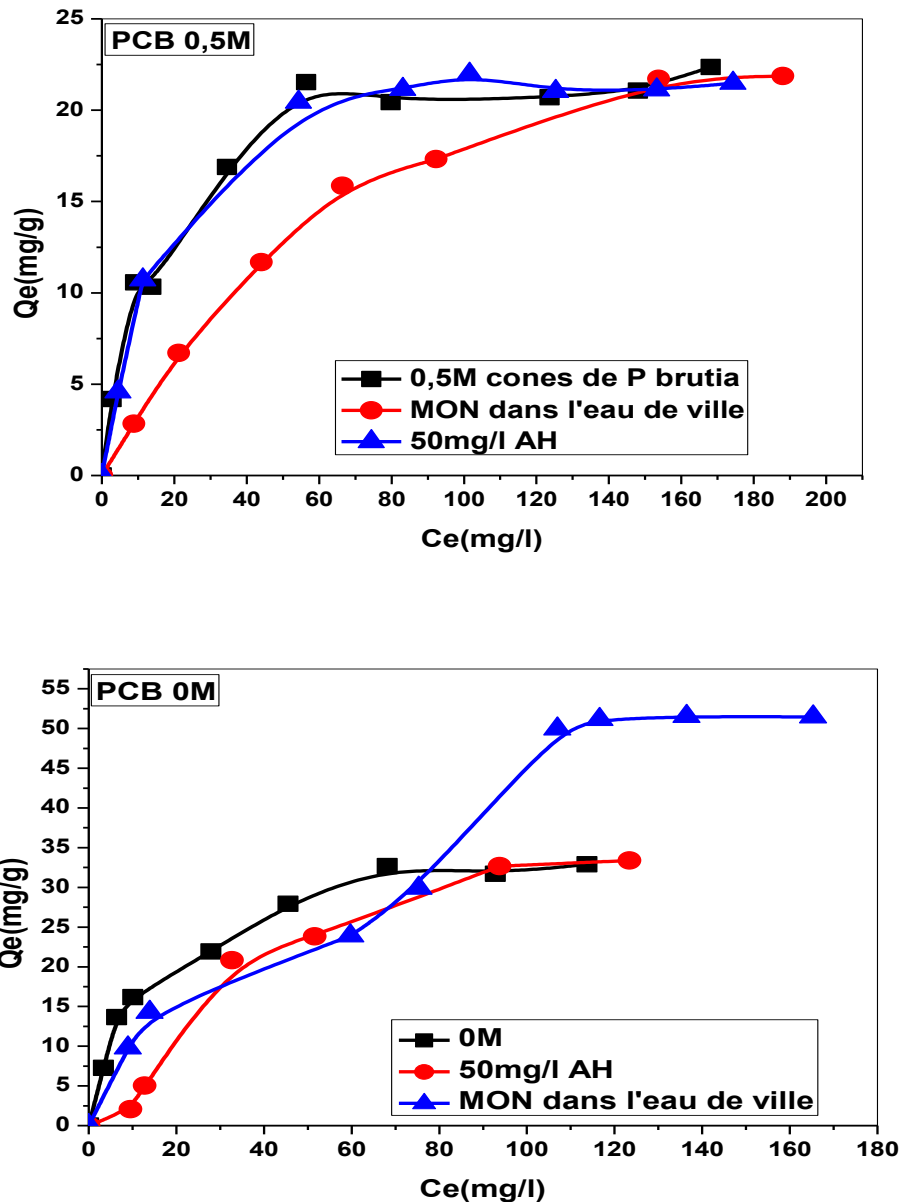


Figure 31 : Effet de l'acide humique et l'eau de robinet sur l'adsorption de l'orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M (m = 50 mg ; V = 50 mL ; T = 25 ± 2 °C, Vit = 250 tr/min)

II.2.6 Effet de température sur l'adsorption de bleu de méthylène et de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M.

La température a deux grands effets sur le processus d'adsorption (*Karaoglu et al., 2010*) :

- 1) Augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbât à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution
- 2) Augmenter la solubilité de l'adsorbât.

Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption de le bleu de méthylène et de l'orange II sur les supports, les expériences ont été faites à des températures différentes, en utilisant 50 mg l'adsorbant dans 50 ml de solution de concentration 20 mg/L à 250 mg/L pour le bleu de méthylène et de l'orange II respectivement.

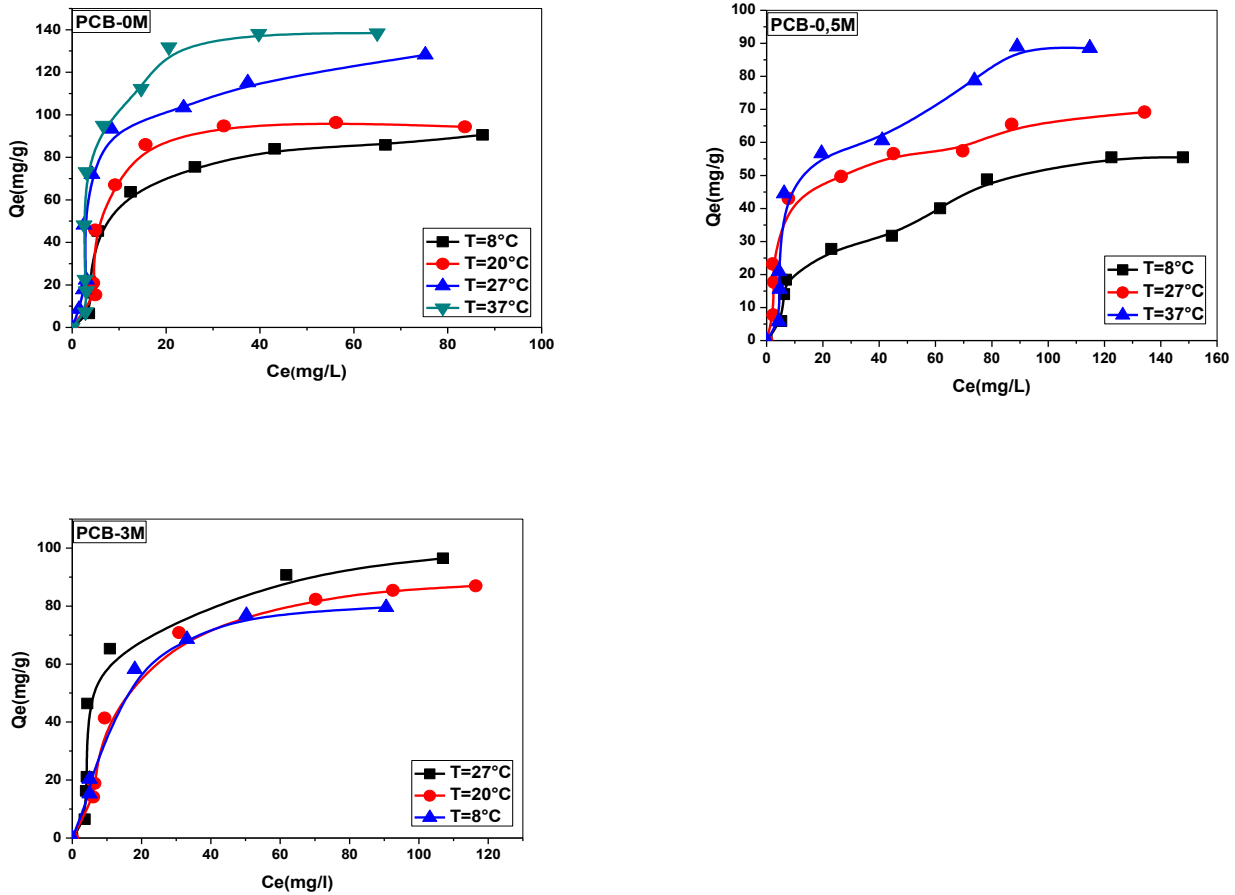


Figure 32: Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M (pH=10 ; m =50 mg ; V=50 mL ; Vit =250 tr/min)

D'après les deux figures 32 et 33, on remarque que lorsque la température augmente, la quantité adsorbée augmente. Dans ce cas, on pense à un phénomène endothermique. L'augmentation de l'adsorption avec la température est due aussi à la solubilité des colorants qui augmente avec la température (Reffas, 2010).

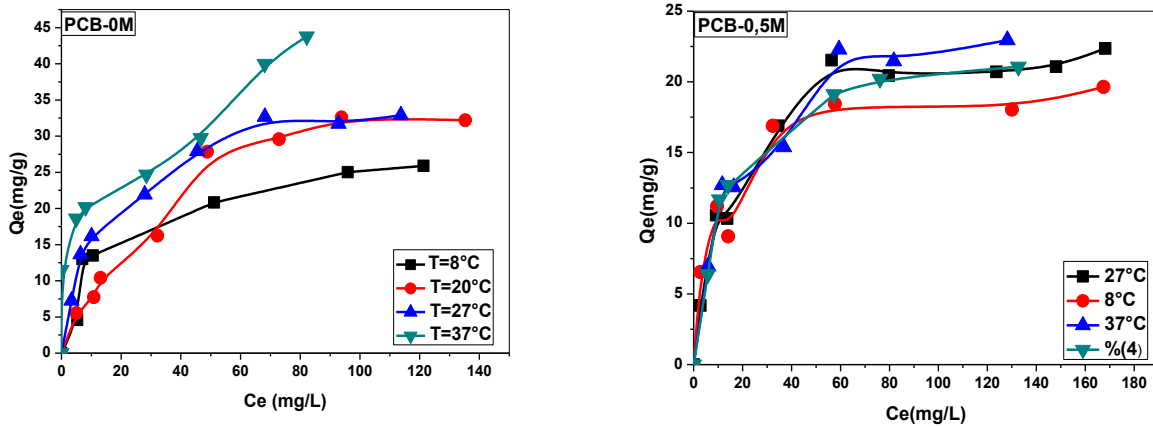


Figure 33: Effet de la température sur l'adsorption de l'Orange II sur PCB-0M, PCB-0.5M (pH=1 ; m =50 mg ; V=20 mL ; Vit =250 tr/min)

II.3 Etude Thermodynamique de l'adsorption des deux colorants :

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamiques spécifiques au processus d'adsorption étudié: l'énergie libre, ΔG^0 , l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 . Pour calculer ces paramètres, on utilise les équations suivantes (*Purkait et al., 2004*)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq.35}$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{Eq.36}$$

$$\text{Où } K_D = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \rho \quad \text{Eq.37}$$

$$\log \left(\frac{q_{eq}}{C_{eq}} \cdot 1000 \right) = - \frac{\Delta H^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S^0}{2,303R} \quad \text{Eq.38}$$

Où m (g/L) est la concentration de l'adsorbant;

q_e est la quantité adsorbée (mg/g) ;

C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L) ;

T est la température en kelvin ;

q_e/C_e est l'affinité de l'adsorption ;

R est constante des gaz parfait $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 sont obtenus à partir de la pente et l'intercepte de la linéarisation $\ln (q_e \cdot 1000 / C_e) = f(1/T)$ et Les valeurs des paramètres thermodynamiques à savoir ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 de l'adsorption de bleu de méthylène et de l'orange II sur la PCB-0M, PCB-0.5M, PCB-3M sont données dans le tableau 16 ci-joint

Tableau 13: Etude les paramètres Thermodynamique de l'adsorption des deux colorants

Matériaux	Température K	ΔG (KJ mol ⁻¹)		ΔH (KJ mol ⁻¹)		ΔS (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	
		BM	OrII	BM	OrII	BM	OrII
BCP 0	281	-7.04	-5.44				
	293	-7.68	-5.88	7.89	4.76	53.15	36.33
	300	-8.05	-6.13				
	310	-8.58	---				
BCP 0,5	281	-6.01	-4.83				
	293	---	-5.22	7.88	5.05	49.47	35.20
	300	-6.98	-5.50				
	310	-7.46	---				
BCP 3	281	-6.87	---				
	293	-7.18	---	0.424	25.98	25.98	---
	300	-7.37	---				

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant – adsorbant sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.

La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique et par conséquent plus favorable à hautes températures.

II. 4 Étude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption (*Luo et al., 2010*). En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'optimisation et le design des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. L'isotherme permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption.

En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (Jiang et al., 2009).

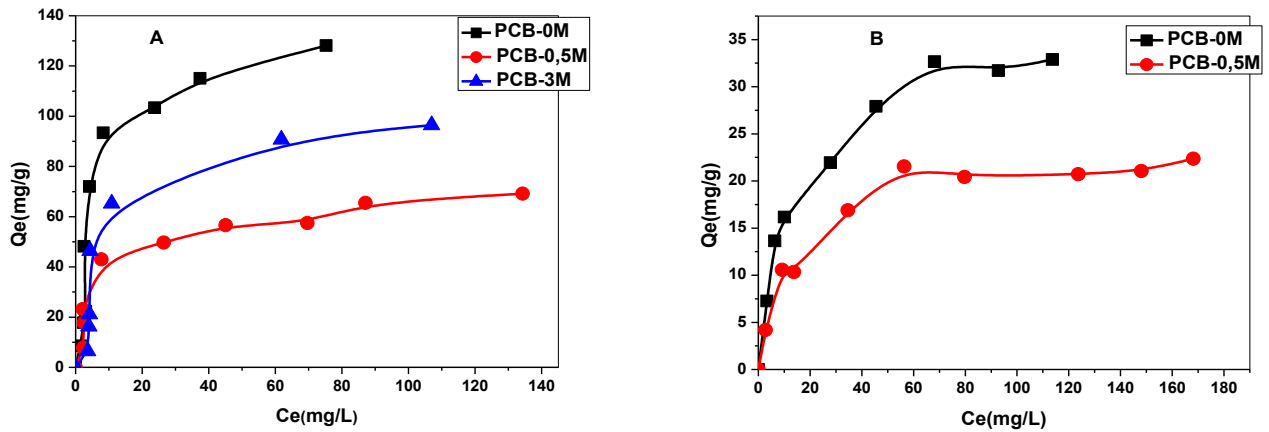


Figure 34 : Les isothermes d'adsorption des colorants. (A) Bleu de méthylène, (B) Orange II ($m = 50$ mg ; $\text{pH}_A = 10$; $\text{pH}_B = 1$; $V = 50\text{mL}$; $V_{it} = 250$ tr/min)

D'après la **figure 34**, on voit que l'adsorption du bleu de méthylène à pH 10 et en matériaux PCB (0M, 0.5M, 3M), la quantité adsorbée maximal de présence de le bleu de méthylène est 128.1651mg/g ,96.456mg/g et 69.1492mg/g respectivement à PCB-0M, PCB-3M, PCB-0.5M. et l'adsorption du l'orange II à pH 1 , la quantité adsorbée maximal et en matériaux PCB (0M, 0.5M) est 32.8967mg/g ,22.3651mg/g respectivement à PCB-0M, PCB-0.5M. Ce phénomène est attribué à la compétition des molécules des deux colorants pour les supports. A pH 1, notre support est positif et l'orange II est en majorité anionique, son adsorption sur les sites positifs est aisée. Par contre le bleu de méthylène s'adsorbe par une interaction électrostatique entre le groupe bleu de méthylène (positive) et la charge négative des cônes de *P.brutia*.

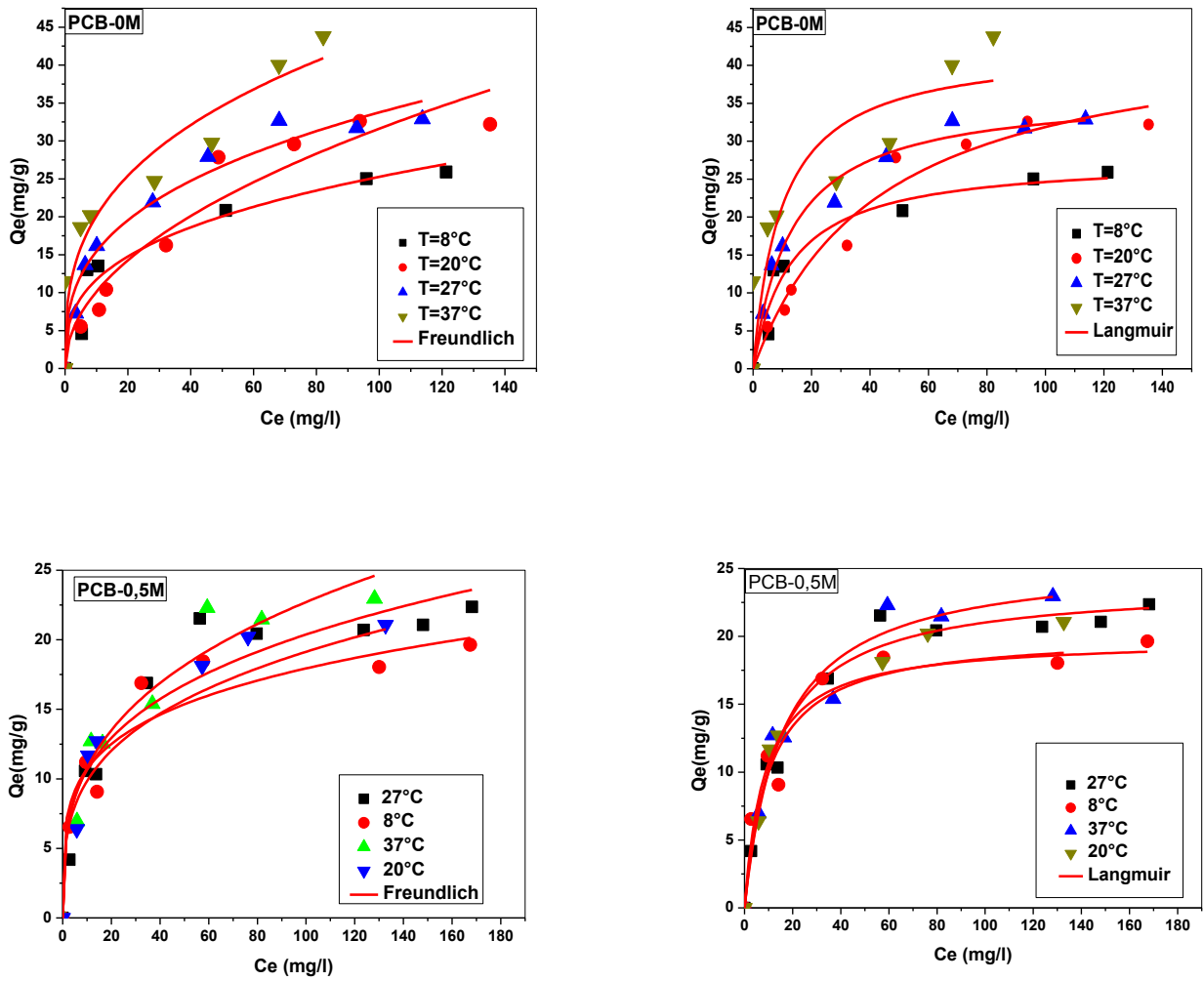
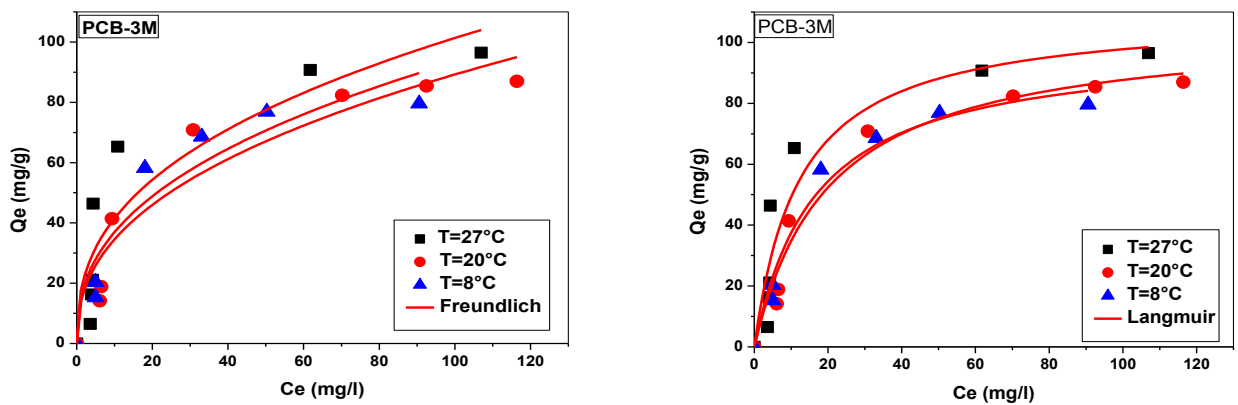


Figure 35 : Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'ORII sur les poudres des cônes de *P.brutia* (PCB- 0M ; PCB-0.5M). Modèle de Langmuir et Freundlich.



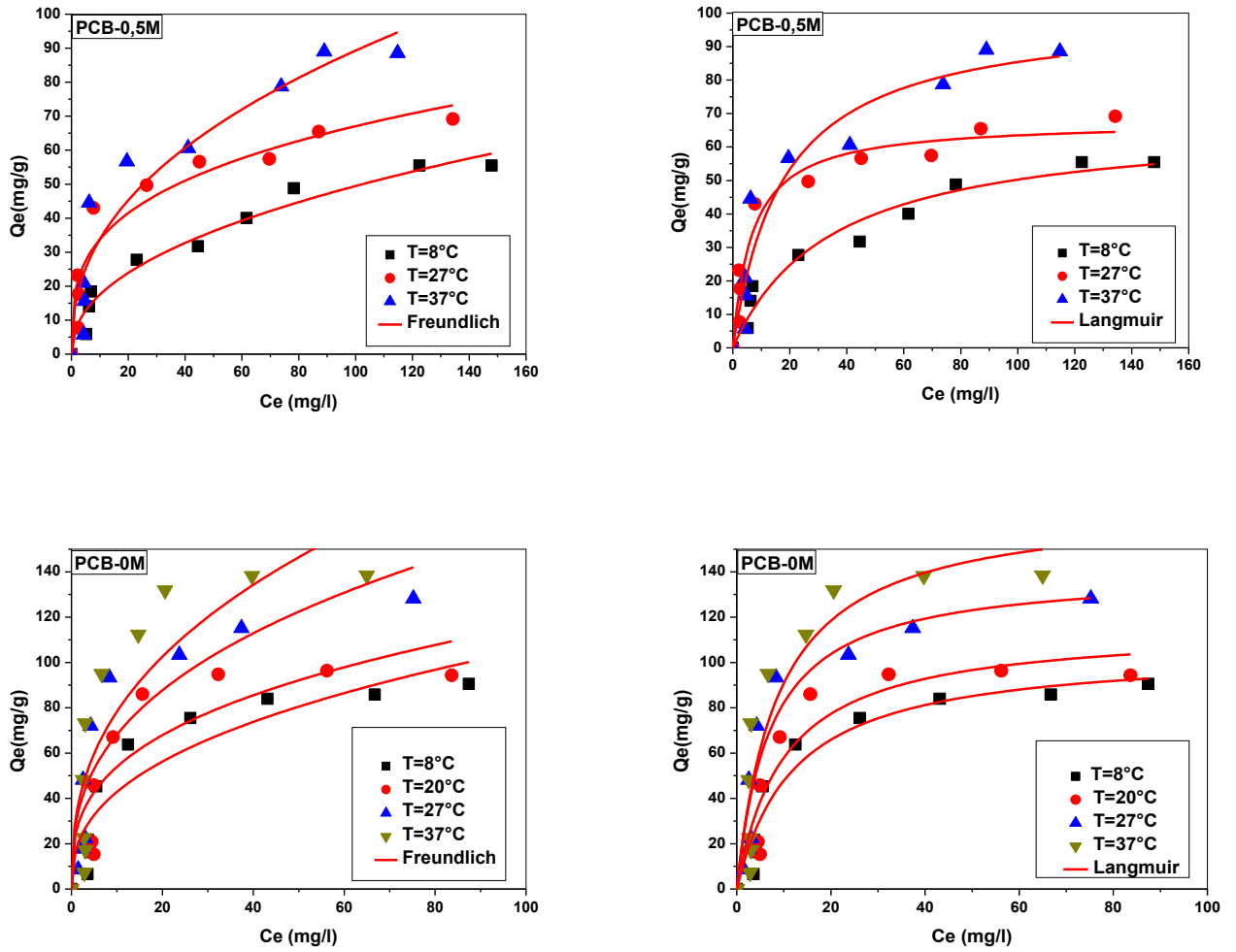


Figure 36. Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois échantillons (PCB- 0M ; PCB-0.5M ; PCB-3M). Modèle de Langmuir et Freundlich

Bleu de méthylène

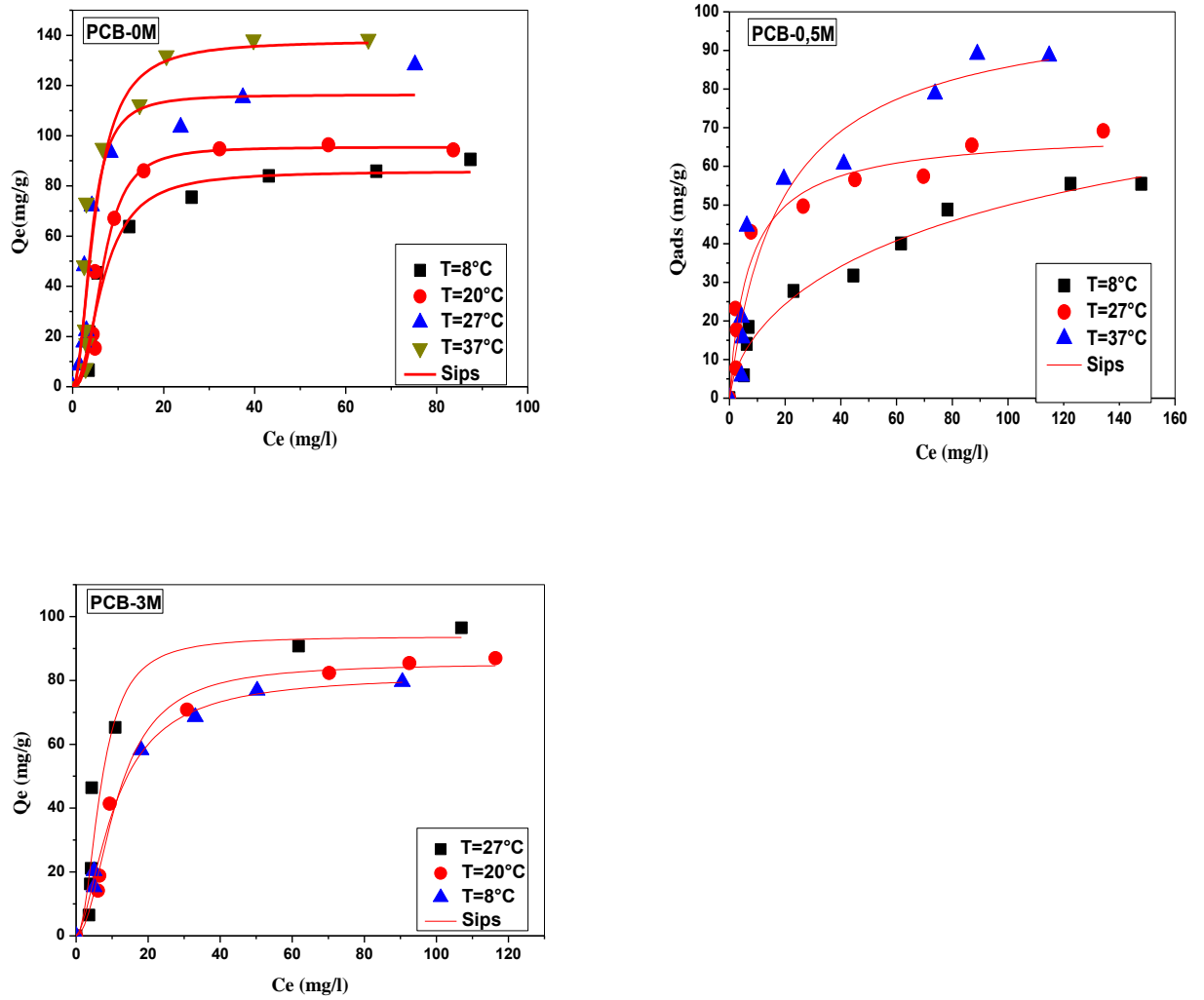


Figure 37. Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les trois échantillons (PCB- 0M ; PCB-0.5M ; PCB-3M). Modèle de Sips.

Orange II

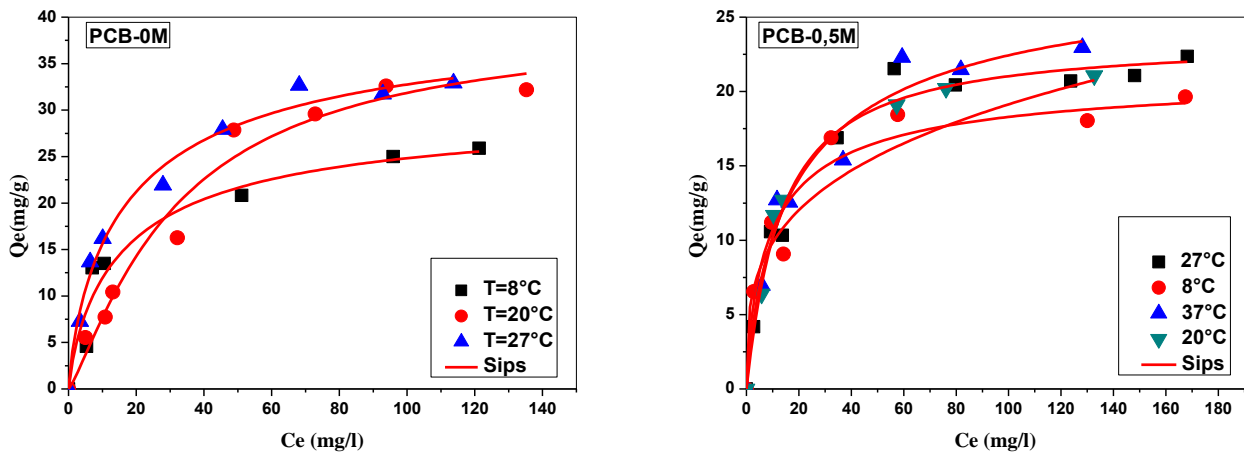


Figure 38: Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de l'Orange II sur les échantillons (PCB- 0M ; PCB-0.5M). Modèle de Sips.

Tableau 14: Paramètres des modèle des 'isothermes Langmuir, Freundlich et Sips de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur les trois supports (PCB 0M; PCB 0.5M; PCB 3M) ($pH_{MB} = 10$, $pH_{OI} = 1$, $T = 298K$, $m = 50mg$, $V = 50mL$, $Vit\ ag=250tr/min$).

Colorant	T	Q,exp (mg.g ⁻¹)	Modèles											
			Langmuir			Freundlich			Sips					
			q _{mL} (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R ²	n	K _F (L.g ⁻¹)	R ²	q _{ms} (mg.g ⁻¹)	K _s	ms (L/mg)	R ²		
BM	0M	281	90.54	105.77	0.082	0.930	17.41	0.391	0.851	85.866	0.018	2.092	0.958	
		293	94.29	115.95	0.100	0.900	25.07	0.333	0.817	95.480	0.006	2.714	0.958	
		300	128.16	140.54	0.141	0.899	29.53	0.363	0.813	116.351	0.041	2.285	0.928	
	0.5M	310	138.42	170.04	0.115	0.850	31.97	0.389	0.756	137.870	0.042	1.967	0.870	
		281	55.49	67.77	0.148	0.948	6.186	0.451	0.966	69.689	0.156	0.924	0.941	
		300	69.15	67.77	0.028	0.957	12.79	0.422	0.903	103.765	0.059	0.951	0.912	
	3M	310	88.56	100.49	0.056	0.923	16.99	0.298	0.915	117.442	0.038	0.646	0.966	
		281	79.53	99.53	0.060	0.980	13.38	0.412	0.908	81.834	0.020	1.641	0.997	
		293	86.98	105.47	0.049	0.964	14.61	0.403	0.920	85.370	0.007	2.013	0.984	
	300	96.45	109.76	0.082	0.880	16.99	0.387	0.817	93.744	0.016	2.139	0.909		
	OrII	0M	281	25.90	27.81	0.077	0.953	3.24	0.494	0.931	30.727	0.09	0.823	0.946
			293	32.19	36.55	0.076	0.984	5.42709	0.334	0.943	39.653	0.014	1.231	0.985
300			32.89	42.53	0.102	0.783	7.0737	0.339	0.967	41.347	0.096	0.798	0.985	
0.5M		310	43.78	45.65	0.023	0.969	9.2589	0.337	0.852	-	1	1	0	
		281	19.64	19.82	0.074	0.929	5.05776	0.289	0.908	21.481	0.172	0.761	0.922	
		293	21.06	20.24	0.097	0.883	5.12404	0.323	0.949	23.494	0.067	1.052	0.977	
		300	22.36	23.85	0.074	0.980	5.55435	0.282	0.923	28.896	0.086	0.802	0.959	
		310	22.95	25.71	0.064	0.964	6.3930	0.224	0.900	-	-	-	-	



Conclusion générale

Conclusion Générale et perspectives

Cette présente étude avait pour objectif principal l'application de quelques biosorbents bon marché après traitement par H₂SO₄ dans l'adsorption de certains colorants cationiques et anioniques susceptibles d'être présents dans les effluents liquides. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quant à l'importance dans l'adsorption des colorants, de l'effet de la concentration de H₂SO₄ sur les groupes fonctionnels de surface, que le rôle que jouent le pH et les acides organiques et l'eau de matrice dans le phénomène d'adsorption etc.....

De point de vue fondamental

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'Orange II nous a permis d'identifier les conditions du milieu favorisant l'adsorption du colorant.

* Nous avons constaté que l'élimination du bleu de méthylène par les matériaux traités est favorisée aux pH basiques par contre celle de l'Orange II est favorisée à pH acide.

* La modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle pseudo deuxième ordre et les modèles de Langmuir et de Sips sont retenus pour représenter les résultats expérimentaux

* L'étude de l'effet de la force ionique et d'autres substances organiques a montré que l'ajout de Na₂CO₃ est un facteur favorisant de l'adsorption du bleu de méthylène par contre l'adsorption de l'orange II est favorisée par l'ajout du Na₂SO₄.

*La présence de l'acide humique favorise nettement le processus d'adsorption surtout pour le cas du bleu de méthylène.

*Dans l'étude de l'adsorption, l'enthalpie, l'énergie de Gibbs et l'entropie sont considérées afin de déterminer la spontanéité et la possibilité des réactions.

* le signe négatif de l'énergie de Gibbs indique que l'adsorption du Bleu de méthylène et de l'Orange II par les matériaux traités, est spontanée naturelle.

* Par contre le signe de l'enthalpie indique que la biosorption du Bleu de méthylène et de l'Orange II semble être un phénomène endothermique alors que le signe de l'entropie indique l'augmentation de désordre.

Perspectives

Ce mémoire ouvre plusieurs perspectives pour la recherche et à la mise au point de matériaux bon marché applicables aux traitements des effluents liquides qui portent sur la nécessité de :

- * Tester d'autres colorants cationiques et anioniques afin de généraliser notre étude
- * Tester d'autres nouveaux matériaux
- * Tester d'autres modalités de modification des matériaux
- * Etudier le devenir des biosorbants chargés en polluants (biodégradation par exemple)
- * s'approcher des cas réels où le passage à l'adsorption en colonne à lit fixe est indispensable avec des mélanges de polluants et ou de biosorbants.
- * Passage à la mise en forme pratique des matériaux (sur sites industriels).

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

Abdellahi Ely. Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux. Thèse de doctorat Université de Limoges, 2010

Abdel-Halim S. H., Shehata A. M. A., EL-Shahat M. F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research*, 2003, vol. 37, pp. 1678-1683

A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

AL-Asheh S., Duvnjak Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, vol. 56, pp. 35-51.

AL-Asheh S., Banat F., AL-Omari R., Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, pp. 659-665.

Aguilar-Juarez O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse, 2000, 233 p.

Aksu. Z. and Isoglu I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry* (2005): 3031-3044.

Allegri E., 1974. Contributo alla conoscenza del *Pinus brutia* Ten. Ann. Ist. Sper. Selvic. Arezzo, 4: 1-41.

Allen S. J., Gan Q., Matthews R., Johnson P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 88, pp. 143-152.

Alténor S., Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 2008, 187 p.

Amalric. L, Guillard. C, Blanc-Brude. E, Pichat. P, *Water Res.* 30 (1996) 1137-1142.

An H. K., Park B. Y., Kim D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3551-3556.

<p>Aydin H., Bulut Y., Cigdem Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. <i>Journal of Environment Management</i>, 2008, vol. 87, pp. 37-45.</p>
<p>A. Aygun, S. Yenisoy-Karaka and I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, <i>Microporous Mesoporous Mater.</i>, 66 (2003) 189–195.</p>
<p>Ayral. C. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat Université de Toulouse, 2009.</p>
<p>Barka .N, Nounah. A, Assabbane. A, Aïtichou. Y, évaluation du pouvoir adsorbant du Phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif. <i>Génie Urbain et Environnement, Maroc. Vol 4</i>, 2006, ISBN: 9954-8734-1-4.</p>
<p>Basava Rao .V.V and Ram Mohan Rao. S, Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fly ash, <i>Chem. Eng. J.</i>, 116 (2006) 77–84.</p>
<p>Bendou .S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2009.</p>
<p>Bhattacharyya. K.G and Sharma .A, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (<i>Azadirachta indica</i>) leaf powder, <i>Dyes Pigm.</i>, 65 (2005) 51–59.</p>
<p>Bizani E., Fytianos K., Poullos I, Tsiroidis V. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", <i>J.Hazardous Materials</i> 136, 85–94, (2006).</p>
<p>Boeglin J., Petitpain-Perrin F., Mouchet P., Roubaty J., Delporte C., Truc A., Gilles P., Guibelin E. and Gay J. (2008). <i>Techniques de l'ingénieur</i>.</p>
<p>Bouguettoucha . A, Chebli. D, Mekhalef. T, Noui .A, Amrane .A, The use of a forest waste biomass, cone of <i>Pinus brutia</i> for the removal of an anionic azo dye Congo red from aqueous medium, doi: 10.1080/19443994.2014.928235.</p>
<p>Cengiz. S and Cavas. L, Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: <i>Caulerpa racemosa</i> var. <i>cylindracea</i>, <i>Bioresour. Technol.</i>, 99 (2008) 2357–2363.</p>
<p>Chakrabarti .S and Dutta. B.K, On the adsorption and diffusion of Methylene Blue in glass fibers, <i>J. Colloid Interface Sci.</i>, 286 (2005) 807–811.</p>
<p>Chebira S. ARRIS. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat,</p>

université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
Chebli.D , Bouguettoucha. A, Mekhalef. T, Nacef .S & Amrane. A , Valorization of an agricultural waste, <i>Stipa tenassicima</i> fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red , Desalination and Water Treatment,DOI:10.1080/19443994.2014.880154
Chen J.P. , Wang. L, Chemosphere 54 (2004) 397-404
Chiou M. S. , Ho P. Y., Li H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. <i>Dyes and Pigments</i> , 2004, vol. 60, pp. 69-84.
Chiou M. S. , Li H. Y. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dyes on cross-linked chitosan beads. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 2002, vol. B93, pp. 233-248.
Crepy M.N. , "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
Crini G. and Badot P. M. (2008). Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature." <i>Progress in Polymer Science (Oxford)</i> 33 (4): 399-447.
Debazac E. F. Tomassone R., 1965. Contribution à une étude comparée des pins méditerranéens de la section <i>halepensis</i> . <i>Ann. Sci. For.</i> 22: 213-256.
Deniz F. , Saadet D. Saygideger Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by <i>Paulownia tomentosa</i> Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent <i>Bioresource Technology</i> 101 (2010) 5137–5143
Elovich S.Y. , Larinov O.G. (1962), Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, <i>Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk</i> , 2 , 209–216.
Erlich C. , Öhman M., Bjornbom E., Fransson T. H. Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. <i>Fuel</i> , 2005, vol. 84, pp. 569-575.
Eron Z. , 1987. Ecological factors restricting the regeneration of <i>Pinus brutia</i> in Turkey. <i>Ecologia Mediterranea</i> , Tome XIII Fascicule 4: 57-67.
Faria P. C. C. , Orfao J. J. M., Pareira M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. <i>Water Research</i> , 2004, vol. 38, pp. 2043-2052.

<p>Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. <i>Separation and Purification Technology</i>, 2006, vol. 50, pp. 132-140.</p>
<p>Gendraul Derveaux S., Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et Techniques du déchet: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 234 p.</p>
<p>Giles. C.H, Smith. D, J. <i>Colloid Interf. Sci.</i> 47 (1974) 755-765.</p>
<p>Gimbert F., Crini N.M., Renault F., BADOT P.M., CRINI G. (2008), Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, <i>Journal of Hazardous Materials</i>, doi :10.1016/j.jhazmat.2007.12.072.</p>
<p>Ghougali Fayssal ,Contribution à l'évaluation de la diversité et du contrôle génétique de la croissance et de la fructification chez les pins de types halepensis(<i>Pinus brutia-Pinus halepensis</i>),2011.</p>
<p>Guillard. C, Lachheb. H, Houas. A, Ksibi. M, Elaloui. E, Herrmann. J.M, Photochem. J. Photobiol. A: Chem. 158 (2003) 27-36.</p>
<p>Gürses. A, Karaca. S, Doğar. C, Bayrak. R, Açıkyıldız. M and Yalcin. M, Determination of adsorptive properties of clay/ water system: methylene blue sorption, <i>J. Colloid Interface Sci.</i>, 269 (2004) 310–314.</p>
<p>Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966), Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions, <i>Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals</i> , 5 (2), 212-223.</p>
<p>Halsey G.D. (1952), The role of surface heterogeneity, <i>Journal of Advanced Synthesis and Catalysis</i>, 4, 259–269.</p>
<p>Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007a), Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, <i>Hazardous Materials</i>, 147, 381-394.</p>
<p>Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007b), Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, <i>Hazardous Materials</i>, 147, 401-411.</p>

<p>Harfouche A., Ouahid Z., Yahia C., Mohamed N., Saïd D., 2004. Bilan des introductions de pin brutia (<i>Pinus brutia</i>) en Algérie. <i>Forêt méditerranéenne</i>, 25(3): 163-172.</p>
<p>Hinz C. (2001), Description of sorption data with isotherm equations, <i>Geoderma</i>, 99, 225-243.</p>
<p>Ho. Y.S, McKay. G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. <i>The Chemical Engineering</i>.</p>
<p>Ho Y. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent. <i>Bioresource Technology</i>, 2005, vol. 96, pp. 1292-1296.</p>
<p>Ming-qin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, <i>Hazardous Materials</i>, 170 (2009) 332–339.</p>
<p>Jin Y., ROW K.H. (2005), Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer, <i>Korean J. Chem. Eng.</i>, 22 (2), 264-267.</p>
<p>Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i>, 2007, vol. 14, pp. 131-135.</p>
<p>Karagag D. (2007), Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, <i>Dyes and Pigments</i>, 74, 659-664.</p>
<p>Kavitha. D and Namasivayam. C, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, <i>Bioresour. Technol.</i>, 98 (2007) 14–21.</p>
<p>Kumar A., Kumar S., Kumar S., Gupta D.V. (2007), Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, <i>Hazardous Materials</i>, 147, 155-166.</p>
<p>Largergren. S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. <i>Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar</i>, 24 (1898) 1-39.</p>
<p>Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M (2007) ., Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - <i>Applied Geochemistry</i>, 22, 249-275.</p>
<p>Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. <i>Carbon</i>, 1999, vol. 37, pp. 1215-1221.</p>

Peng Luo , Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu . Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. <i>Water Research</i> , 44(2010)1489-1497.
Ming-Cheng Shih , Kinetics of the batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto rice husk: effect of acid-modified process and dye concentration, doi: 10/5004/dwt.2012.1133.
Mirov N. T. , Zavarin E. & SNAJBERK K., 1966. Chemical composition of turpentines of some eastern Mediterranean pines in relation to their classification. <i>Phytochem.</i> 5: 97-102.
Morris G. , Newcombe G. Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic substances. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 1993, vol. 159, pp. 413-420.
Nahal I. , 1984. Le pin brutia (<i>Pinus brutia</i> Ten.subsp <i>brutia</i>). Deuxième partie. Forêt Méditerranéenne VI: 5-18.
Nandi. B.K , Goswami. A, Purkait. M.K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. <i>Hazardous Materials</i> , 161 (2009) 387–395.
Ncibi. M.C , Mahjoub. B and Seffen. M, Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by <i>Posidonia oceanica</i> (L.) fibres, <i>J. Hazard. Mater.</i> , 139 (2007) 280–285.
Osnick Joseph , Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. 2009.
Özacar M. , Sengil I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. <i>Bioresource Technology</i> , 2005, vol. 96, pp. 791-795.
Palmisano A. C. , Barlaz M. A. Introduction to solid waste decomposition, chap. 1. In. <i>Microbiology of solid waste</i> . Palmisano & Barlaz, 1996, pp. 223.
Panetsos K. P. , Scaltsoyiannes A., Aravanopoulos F. A., Dounavi, K. & Demetrakopoulos N., 1997. Identification of <i>Pinus brutia</i> Ten., <i>Pinus halepensis</i> Mill. and their putative hybrids. <i>Silvae genet.</i> 46(5):253-257.
Pardo-Botello R. , Fernandez-Gonzalez C., Pinilla-Gil E., Cuerda-Correa E. M., Gomez-Serrano V. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. <i>Colloid and Interface Science</i> , 2004, vol. 277, pp. 292-298.
Perrin R , pierre S.J., "Chimie industrielle " 2eme édition, (1999).
Phan N. H. , Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. H. Production of

<p>fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. <i>Carbon</i>, 2006, vol. 44, pp. 2569-2577.</p>
<p>Peretz, S. and Cinteza O. (2008). Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads." <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i> 319(1-3): 165-172.</p>
<p>Pikaar I., Koelmans A.A., Van Noort P.C.M. (2006), Sorption of organic compounds to activated carbons. Evaluation of isotherm models, <i>Chemosphere</i>, 65, 2343-2351.</p>
<p>Rahman. I.A and Saad. B, Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution, <i>Malays. J. Chem.</i>, 5 (2003) 8–14.</p>
<p>Reddad Z., Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, spécialité Sciences pour l'ingénieur: Ecole Nationale Supérieure des Techniques industrielles et des Mines de Nantes, 2002, 287 p.</p>
<p>Reffas Abdelbaki. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat 2010. Université de Constantine.</p>
<p>Reffas. A, Bouguettoucha. A, Chebli. D, Amrane. A, Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes, wild carob, desalination and water treatment, DOI: 10.1080/19443994.2015.1031707.</p>
<p>Rudzinski W., Plazinski W. (2007), Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, <i>Journal of Applied Surface Science</i>, 253, 5827-5840.</p>
<p>Saeed A., Akhter M. W., Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. <i>Separation and Purification Technology</i>, 2005, vol. 45, pp. 25-31.</p>
<p>Sing R.K., Kumar S., Kumar A. (2008), Developemnt of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution, <i>Journal of Hazradous Materials</i>, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.117.</p>
<p>Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Mishra I.M. (2006), Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, <i>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering</i></p>

<i>Aspects</i> , 272 , 89-104.
Teles De Vasconcelos L. A. , Gonzalez Beca C. G. Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. <i>European Water Pollution Control</i> , 1994, vol. 34, pp. 41-51.
Toth J. (1962), Gas- (Dampf) – Adsorption an festen oberflächen in homogener aktivität, III, <i>Acta Chim. Hung.</i> , 32 , 39.
Uddin , M. T., Islam M. A., Mahmud S. and Rukanu zaman M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. <i>Journal of Hazardous Materials</i> 164 (1): 53-60.
Van Bemmelen J.M. (1888), Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermo"gen der Ackererde. <i>Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen</i> , 35 , 69–136.
Van der Zee F.P. , "Anaerobic azo dye reduction", thèse doctorat; Wageningen Université, the Netherlands, (2002).
Vázquez G. , Antorrena G., González J, Doval M. D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinus Pinaster bark. <i>Bioresource Technology</i> , 1994, vol. 48, pp. 251-255.
Vijaya , Y., Popuri S. R., Boddu V. M. and Krishnaiah A. (2008). "Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption." <i>Carbohydrate Polymers</i> (2): 261-271.
Wartelle L. H. , Marshall W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. <i>Advances in Environmental Research</i> , 2000, vol. 4, pp. 1-7.
Weber. W.J , Vanvliet. B.M, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1 1992.
Weber. W.J, Morris. J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution, <i>J.Sanit. Eng. Div. ASCE</i> 89(1963) 31-59.
Weinstein A. , 1989. Provenance evaluation of <i>Pinus halepensis</i> , <i>P. brutia</i> and <i>P. eldarica</i> in Israël. <i>Forest Ecology and Management</i> 26: 215-225.
Wong Y. C. , Szeto Y. S., Cheung W. H., Mckay G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. <i>Process Biochemical</i> , 2004, vol. 39, pp. 693-702.
Wu F. C. , Tseng R. L., Juang R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. <i>Journal of Hazardous</i>

Materials, 2000, vol. B73, pp. 63-75.

Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton " . Application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).

Zille.A, "Laccase Reactions for Textile Applications ", thèse Doctorat; University do Minho Escola of Engenharia , (2005).

Résumé

L'objectif de cette étude était de chercher des matériaux de remplacement (bon marché) pour l'adsorption des colorants textiles et d'optimiser le type et l'espèce de matière qui donne une adsorption optimale et de fournir une explication du mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption. L'adsorption de l'orange II et du bleu de méthylène sur les PCB-0M; PCB-0.5M et PCB-3M a été effectuée à des concentrations initiales des colorants de 20, 50 et 100 mg /L à des pH initial de 1 et 10 respectivement. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips ont été utilisés dans l'analyse des résultats de l'isotherme d'adsorption. Le matériau PCB-0M avait de grandes capacités d'adsorption à savoir 32.8967 mg/g et 128.1651 mg/g, respectivement pour l'orange II et bleu de méthylène. Le potentiel du Cônes de P. brutia traitée par H₂SO₄, un matériau abondant dans la nature et bon marché peut être utilisé en tant qu'un matériau de remplacement pour l'élimination des colorants cationiques et anioniques (Or.II et BM) à partir des solutions aqueuses est donc confirmé.

Ces résultats sont prometteuses afin de choisir l'adsorbant le plus efficace et convenable pour l'élimination de l'orange II et le bleu de méthylène à partir de milieux pollués.

Mots clés: bleu de méthylène, Orange II , cônes de P brutia (PCB), adsorption.

Abstract

The objective of this study was to looking for alternative materials (low cost) for the adsorption of textile dyes and optimize the type which gives optimum adsorption and provide an explanation of the mechanism involved in the adsorption process. Adsorption of Orange II and Methylene blue on the PCB-0M; PCBs and PCB-0.5M-3M was carried out at different initial concentrations of the dye (20, 50 and 100 mg / L) and at tow initial pH 1 and 10 respectively. The models of Langmuir, Freundlich and Sips were used in this study to analyze the obtained results of the adsorption isotherm. PCB-0M had a high adsorption capacities namely 32.8967 mg/g and 128.1651 mg / g, respectively for orange II and methylene blue. The potential of H₂SO₄ traited cone of P. brutia , an easily available and low-cost material, to be used as an alternative biosorbent material for the removal of a dyes, OrII and MB, from aqueous solutions was therefore confirmed.

Keywords: Methylene blue, Orange II, Cones of P. brutia (PCB), adsorption.

ملخص

كان الهدف من هذه الدراسة هو إيجاد نوع من المواد التي توفر الامتزاز الأمثل للملوثات و أن يقدم تفسيراً لآلية المشاركة في عملية الامتزاز. امتزاز أورانج II و الميثيلين الأزرق على PCB - 0.5 M . PCB - 0M و PCB - 3M . وقد أجريت بتركيزات الأولية للصبغة 20 و 50 و 100 ملغم / لتر في درجة الحموضة الأولية 1 و 10 نماذج انجميور ، فروندليتش وسيبس تم استخدامها في تحليل نتائج التوازن. كان لمادة PCB-0M قدرات الامتصاص عالية من 32.8967 ملغم / غ و 128.1651 ملغم / غ على التوالي للبرتقالي الثاني و الميثيلين الأزرق. هذه النتائج مهمة في اختيار المادة الأكثر فعالية و ملائمة لإزالة البرتقال II و الميثيلين الأزرق من البيئات الملوثة .

مفتاح : الميثيلين الأزرق, أورنج II, الصنوبر PCB , الامتزاز .