

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie Des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Chimique

Par

AGA Sara

THÈME

Elimination des systèmes complexes de polluants

par un procédé physique en batch

Soutenue le 04/06./2022 devant le Jury:

BAITICHE Milad	Professeur	Univ. Sétif 1	Présidente
BOUGUETTOUCHA Abdallah	Professeur	Univ. Sétif 1	Directeur de Thèse
CHEBLI Derradji	Professeur	Univ. Sétif 1	Co-Directeur de Thèse
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ. M'sila	Examineur
KAHOUL Fares	Professeur	Univ. M'sila	Examineur
MEKHALEF Tahar	MCA	Univ. BBA	Examineur
ZAHER Karima	MCA	Univ. Sétif 1	Invitée

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma très chère maman

et à mon très cher père

A mes sœurs et mes

frères

A tous mes amis

SARA

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la force qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études.

*La thèse représente pour moi une période de vie à la fois intense et enrichissante, et ce en grande partie grâce aux personnes que j'ai côtoyé, qui m'ont soutenue . Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mes deux directeurs de thèses ; **Pr BOUGUETTOUCHA Abdallah** et **Pr CHEBLI Derradji** , sans qui cette thèse n'existerait pas. De part leur soutien, persévérance durant ces années de thèse, nous avons pu ensemble mener ce projet à son terme.*

Je remercie chaleureusement le Pr BAITICHE Milad, qui a l'honneur de présider mon jury.

*Je souhaite également remercier les membres du jury, Messieurs **Pr REFFAS Abdelbaki** , **Pr KAHOUL Fares** , **Dr. MEKHALEF Tahar** et **Dr. ZAHER Karima** pour avoir accepté de juger ces travaux de thèse.*

*Les personnes que j'ai eu la chance de côtoyer quotidiennement sont bien trop nombreuses ...Je remercierai plutôt l'ensemble des maîtres de conférences, thésards à tous les membres du laboratoire LGPC et particulièrement au doctorant **DJAMA Chaker** et à tous ceux et celles qui m'ont permis de près ou de loin de mener à bien ce travail.*

Merci à tous

AGA SARA

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

A	Absorbance d'une solution (Loi de Lambert-Beer)
BET	Analyse textural de calcul de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller
C₀	Concentrations de l'adsorbant à l'état initial (mg L ⁻¹)
C_e	Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg L ⁻¹)
C_t	Concentrations de l'adsorbant à l'instant t (mg L ⁻¹)
(Cyp-Car)	(50 % caroube sauvage + 50% cyprès)
(Cyp-Car)0.5M	(50 % caroube sauvage + 50% cyprès)modifié avec l'acide phosphorique
(Cyp-Car)cal	(50 % caroube sauvage + 50% cyprès) +Calciné.
CV	Cristal violet
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HCl	Acide chlorhydrique
H₃PO₄	Acide phosphorique
I₀	Intensité du faisceau incident (A)
I	Intensité du faisceau émergent (A)
K₁	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min ⁻¹)
K₂	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
K_C	Constante d'équilibre
K_F	Capacité d'adsorption de Freundlich (L g ⁻¹)
k_{int}	Constante de diffusion intra-particulaire (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})
K_L	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg ⁻¹)
K_R	Constante de Redlich-Peterson (L g ⁻¹)
K_s	Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption de Langmuir-Freundlich (L g ⁻¹)
MEB/EDX	Microscopie électronique à balayage muni d'un détecteur d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie
NaOH	Hydroxyde de sodium
n	Constantes de Freundlich
pH_{pzc}	Point de charge nulle
PPO	Modèle pseudo premier ordre
PSO	Modèle pseudo seconde ordre
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g ⁻¹)
Q_m	Capacité maximum d'adsorption (mg g ⁻¹)

NOMENCLATURE

Q_t	Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})
R	Constante de gaz réels ($8.314 \text{ Joule mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R^2	Coefficient de corrélation
$R\%$	pourcentage de la quantité adsorbée
r	rapport adsorbant/adsorbat (g L^{-1})
S_{BET}	surface spécifique calculée à l'aide de l'équation BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
T	Température (K)
t	temps de contact (min)
V	Volume de solution (L)
V_{tot}	volume poreux total (cc g^{-1})
α_R	constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
β	constante de Redlich-Peterson
ΔG°	Variation de l'enthalpie libre standard (J mol^{-1})
ΔH°	Variation de l'enthalpie standard d'adsorption (J mol^{-1})
ΔS°	Variation de l'entropie standard d'adsorption ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)

Sommaire

<i>Nomenclature</i>	I
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction.....	4
I.1 Historique des colorants.....	4
I.1.2. Utilisation et application des colorants.....	5
I.1.3 Classification des colorants.....	5
I.1.3.1 Classification chimique.....	5
a-Les colorants azoïques.....	6
b-Les colorants triphénylméthanes.....	6
c-Les colorants indigoïdes.....	6
d-Les colorants xanthènes.....	7
e-Les colorants anthraquinoniques.....	7
f-Les phtalocyanines.....	7
g-Les colorants nitrés et nitrosés.....	8
I.1.3.2 Classification tinctoriale.....	8
a-Les colorants acides ou anioniques.....	8
b-Les colorants basiques ou cationiques.....	9
c-Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	9
d-Les colorants de cuve.....	10
e-Les colorants réactifs.....	10
f-Les colorants directs.....	11

g-Les colorants à mordants.....	11
h-Les colorants dispersés.....	11
I.1.4.Toxicité des colorants.....	12
I.1.5. Procédés de traitement des effluents issus des colorants textiles.....	13
I.1.5.1.Méthodes physiques.....	13
a) Filtration sur membrane.....	13
b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)	13
I.1.5.2.Méthodes physico- chimiques de traitement des effluents liquides	13
<i>Coagulation – flocculation</i>	
I.1.5.3.Méthodes chimiques de traitement des textiles.....	14
- Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	14
- Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).....	15
- Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$).....	15
- Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	15
I.1.5.4.Méthode biologique.....	15
I.2.Adsorption.....	16
I.2.1.Adsorption chimique.....	16
I.2.2.Adsorption physique.....	16
I.2.3.Isothermes d'adsorption.....	17
I.2.4.Les différentes étapes de l'adsorption.....	17
I.2.5.Modèles de la cinétique d'adsorption.....	17
A. Le modèle de pseudo premier ordre.....	18
B. Le modèle de pseudo-second ordre (PSO).....	18
C. Le modèle du $n^{\text{ème}}$ ordre.....	19
I.2.6.Equilibre d'adsorption.....	19
I.2.7.Classification des isothermes d'adsorption.....	20

I.2.8.Modèles des isothermes.....	21
a- Modèle de Freundlich	21
b- Modèle de Langmuir.....	22
C. Modèle de Redlich-Peterson.....	22
d. Modèle de Sips (Langmuir –Freundlich).....	23
I.3.Matériaux adsorbants.....	23
I.3.1 Résidus lignocellulosiques ou bioadsorbants.....	23
I.3.2.Définition et origines des biosorbants.....	23
I.3.3.Modification des biosorbants.....	24
I.3.3.1.Modification par traitements chimiques.....	24
I.3.3.2.Pyrolyse.....	25
I.3.3.3.L’alginate.....	26
a-Structure chimique de l’alginate.....	26
b-Propriétés physico-chimiques.....	26
b-1.Solubilité de l’alginate de sodium.....	27
b-2.Gélification.....	27

Chapitre II : *Materiel et Methodes*

II.Materiel et Methodes.....	28
II.1.Origine des matériaux.....	28
II.1.1. Matières végétales.....	29
II.1.2.Préparation des matériaux.....	29
II.1.3.Le choix des colorants.....	30
II.1.4.Le choix des matériaux	32
II.2.Caractérisation des matériaux retenus.....	33
a)-Détermination de la teneur en humidité/ en cendre, la densité apparente et la porosité.....	33

b) Détermination des fonctions de surface.....	35
c)-Détermination des points isoélectriques des adsorbants (pH_{PZC}).....	35
d)- Surface spécifique : méthode BET (Brauner, Emmett et Teller).....	36
e)-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	36
f)-Caractérisation morphologique MEB.....	36
II.3. Techniques d'analyse utilisées.....	37
II.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	37
II.3.1.1. Loi de Beer-Lambert.....	37
II.3.1.2. Courbes d'étalonnage.....	38
II.3.1.3. Calcul des quantités adsorbées.....	39
II.3.2. Etude des paramètres physico-chimique.....	39
II.3.2.1. Effet du pH.....	39
II.3.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant.....	40
II.3.2.3. Effet de la force ionique.....	40
II.3.2.4. Effet de la température.....	40
 Chapitre III : <i>Caractérisation des adsorbants : Résultats et Discussions</i>	
III.1 Introduction.....	42
III.2 Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)	42
III.2.1 méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET) des (Cyp-Car)0.5M; (Cyp-Car)cal.	42
III.3 La spectroscopie infrarouge IRTF.....	43
III.3.2 (Cyp-Car)0.5M.....	43
III.3.3 (Cyp-Car)cal.....	44
III.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)	46
III.4.2 (Cyp-Car) 0.5M.....	46
III.4.3 (Cyp-Car)cal	47

III.5 Détermination des fonctions de surface et détermination de la teneur en humidité/ en cendre, la densité apparente et la porosité	49
III.6. Détermination du point isoélectrique.....	49
Comparaison entre le pH _{pzc} et le pH d'équilibre.....	52
Conclusion	53

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1 :Introduction	54
IV IV.2. Etude de l'élimination du Cristal Violet par (Cyp-Car).....	54
IV.2 .1. Effet du pH.....	54
IV IV.2 .2. Cinétique d'adsorption (temps de contact).....	55
IV-2-3 Effet de la force ionique sur l'adsorption.....	55
IV-2-4 Isotherme d'adsorption.....	56
IV.3. Etude de l'élimination du Cristal Violet par (Cyp-Car) 0.5M.....	57
IV.3 .1. Effet du pH.....	57
IV -3-2 Cinétique d'adsorption (temps de contact).....	57
IV-3-3- mécanisme d'adsorption.....	58
IV-3-4- Modélisation de la cinétique d'adsorption	59
IV-3-5- Discussions des résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption.....	61
IV-3-6 L'effet de la force ionique sur l'adsorption.....	62
IV-3-7 Effet de l'acide humique sur l'adsorption	63
IV-3-8 Isothermes d'adsorptions.....	64
IV-3-9- Effet de température de l'adsorption du CV sur (Cyp-Car)0.5M.....	65
IV-3-10- Détermination des paramètre thermodynamiques.....	66
IV-3-11- Modélisation de l'isotherme d'adsorption	67
IV-3-12- Discussions des résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	70

IV-3-13- Conclusion.....	71
IV IV.4. Etude de l'élimination du Cristal Violet par (Cyp-Car) calciné.....	72
IV.4 .1 Introduction	72
IV.4 .2. Effet du pH de la solution dans le processus d'adsorption.....	72
IV.4.3.Effet du temps de contact.....	72
IV.4.4.Modélisation de la cinétique.....	74
IV.4.5.Isothermes d'adsorption.....	78
IV.4.6.Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	79
IV.4.7.Effet de la température sur l'adsorption de CV sur le (Cyp-Car)cal.....	82
IV.4.8.Effet de la force ionique des sels et de l'acide humique sur l'adsorption.....	84
IV.4.9.Conclusion.....	86
Références bibliographiques.....	87
Conclusion générale.....	96

Liste des figures

Figures	Titre	Page
Figure I.1	Structure de la molécule azoïque.	6
Figure I.2	Structure du colorant triphénylméthane	6
Figure I.3	structure de l'indigo2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)	7
Figure I. 4	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	7
FigureI. 5	La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	7
Figure I. 6	structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre	8
Figure I.7	Structure de la molécule d'un colorant nitré et nitrosé.	8
FigureI .8	colorant acide (C.I. Acid red 27)	9
FigureI. 9	colorant basique (Bleu de méthylène)	9
FigureI.10	colorant Azoïque insoluble.	9
FigureI.11	colorant de cuve (Indigo)	10
FigureI.12	colorant réactif (Noir Réactif 5)	10
FigureI.13	Structure de la molécule d'un colorant direct.	11
FigureI.14	Structure de la molécule d'un colorant à mordant.	11
FigureI.15	colorant dispersé (disperse red 60)	12
FigureI.16	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .	17
FigureI.17	Les quatre types d'isothermes .	21
FigureI.18	la structure chimique de l'alginate. (a) La conformation de β -Dmannuronique acide (M) et la conformation de α -L-gulonurique acide (G). (b) la composition des blocs de l'alginate avec G-bloque, M-bloque, et MG-bloques .	26
FigureII.1	Protocole de préparation des matériaux	30
FigureII.2	Résultats de l'optimisation de l'absorption du cristal violet sur les matériaux préparés à différents proportions.	33

Figure II.3	Spectrophotomètre UV/visible.	37
FigureII.4	Courbe d'étalonnage de cristal violet .	38
FigureIII-1	Isothermes à l'azote à 77 K des biosorbants .	42
FigureIII-2	Spectres IRTF des échantillons du (Cyp-Car)0.5M avant et après l'adsorption dans le domaine 4500-200 cm^{-1} .	44
Figure.III.3	Spectres IRTF des échantillons du (Cyp Car)cal avant et après l'adsorption dans le domaine 4500-200 cm^{-1} .	46
FigureIII.4	Image MEB du (Cyp-Car)0.5M	47
FigureIII.5	Image MEB du (Cyp-Car)cal.	48
Figure III.6	La taille des particules et la distribution des particules.(cyp-car) cal	49
FigureIII.7	représente les points isoélectriques de (Cyp-Car) (a), (Cyp-Car)cal (b) et (Cyp-Car)0.5M.(c)	51
Figure IV-1	Efet du pH sur l'adsorption du CV	54
Figure IV-2	Effet de la force ionique sur l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car).	55
Figure IV-3	isotherme d'adsorption du CV sur Cyp-Car brute (m =20 mg, V = 20 ml, Vagit= 250 tr /mn)	56
FigureIV-4	Effet du pH sur l'adsorption du CV	57
Figure IV-5	Effet de concentration initial (temps de contact).	58
Figure IV-6	Représentation graphique de la modélisation non linéaire de la cinétique du CV sur le (Cyp-Car) 0.5M, (a) PPO, (b) PSO (c)PNO	60
Figure IV-7	Effet de la force ionique sur l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M	63
Figure IV-8	Effet de l'acide humique sur l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M.	64
Figure IV-9	isotherme d'adsorption du CV sur Cyp-Car traité par H_3PO_4 (m =50 mg/l, V = 50 ml, Vagit= 250 tr /mn)	65
Figure IV-10	Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le CV sur (Cyp-Car)0.5M	66
Figure IV-11	Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M,	69

FigureIV12	Effet du pH sur l'adsorption du CV	72
Figure IV 13	Cinétique d'adsorption de CV sur (Cyp-Car)cal.	73
FigureIV 14	Modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption par les trois modèles	75
Figure IV15	Modèle de diffusion intra particulaire non linéaire de la cinétique d'adsorption	76
FigureIV 16	Les isothermes d'adsorption méthyle-violet sur le (Cyp-Car)cal. ($V = 20$ ml, $T = 10, 25, 30, 40$ °C, Vit.ag. = 250 tr/min, temps =24 heures)	78
Figure.IV.17	Modélisation non linéaires des résultats expérimentaux par les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et RP concernant l'adsorption de CV sur le (Cyp-Car)calciné	81
Figure IV 18	Représentation graphique de la relation de Van 't Hoff	83
Figure IV 19	Effet de la force ionique d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)cal($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, vit. Agit= 250 tour/min, $T^{\circ} = 25 \pm 1$ °C)	84
Figure IV.20	Effet de l'acide humique	85

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau. I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.	5
Tableau.II.1	Le mélange de la biomasse et dans différentes proportions (Cyp- Car- PCB).	30
Tableau.II.2	Principales caractéristique physico-chimique du CV.	31
Tableau.II.3	Détermination de la teneur en humidité/ en cendre, la densité apparente et la porosité.	34
Tableau. II.4	Acidité et basicité des échantillons considérés dans le cadre de ce travail	35
Tableau II.5	Point isoélectrique des bio-adsorbants préparés dans ce travail.	36
Tableau.III.1.	Mesure texturale des bio-adsorbants	43
Tableau III-2	Les différentes caractérisations du matériaux Cyp-Car.	52
Tableau.IV.1	Résultats des modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre et n ^{ième} ordre fit non linéaire de cinétique d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M.	61
Tableau.IV.2	Les différents paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M	67
Tableau.IV.3	Résultats des modèles non linéaires de Langmuir et Freundlich et Redlich-Peterson et Sips fit non linéaire de l'isotherme d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M.	70
Tableau IV.4	Résultats des modèles cinétiques d'adsorption du CV sur (Cyp-Car) cal.	77
Tableau IV.5	Résultats montrant la modélisation non linéaire des isothermes par les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et RP	82
Tableau IV.6	Les différents paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du cristal violet sur le (Cyp-Car)cal.	84

Introduction Générale

Le développement industriel rapide et intense a conduit à la libération dans l'environnement de nouveaux polluants organiques. La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. L'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Compte tenu de la qualité variable d'eaux et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matières organiques.

Les effluents de ces industries contiennent habituellement des colorants, qui ne peuvent être éliminés par des procédés classiques. Les colorants et additifs utilisés par cette industrie peuvent poser de sérieux problèmes car leur présence dans l'eau, même en très petites quantités, est très visible et indésirable. Les colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant les processus biologiques. Ils sont également connus pour être hautement toxiques et nocifs pour les humains et les animaux. Ils peuvent entraîner des risques graves pour la santé, tels que : cancer, irritation de la peau, diarrhée, gastrite, dysfonctionnement des reins, du foie, du système nerveux central et reproducteur. De plus, les colorants possèdent généralement des structures aromatiques, ce qui les rend très résistants à la biodégradation et plus stables dans divers environnements. Il est donc nécessaire de réduire voire d'éliminer ces pigments avant qu'ils ne soient rejetés dans les égouts. Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption. L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). De nombreuses recherches de ces dernières années se sont concentrées sur l'utilisation d'adsorbants rentables, disponibles localement, biodégradables et fabriqués à partir de sources naturelles. A cet égard, les biosorbants synthétisés à partir de résidus lignocellulosiques ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents colorés, en raison de leur très grande structure poreuse, de leur grande surface et de leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : Les cônes de P.brutia, Cypress, Caroube, les grains de café et le marc de café, les déchets de thé, la bagasse.

Le charbon actif commercial est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa forte capacité d'adsorption mais il est coûteux et nécessite une régénération. Récemment beaucoup de recherches ont été faites pour tester l'adsorption sur des matériaux naturels alternatifs dits matériaux de remplacement. Ces matériaux naturels sont avantageux en raison de leur biodégradabilité, de leur faible coût, de leur nature non toxique et de leur origine renouvelable. La présente étude a été réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC). Elle a pour objectif la recherche de nouveaux matériaux naturels, abondants, pratiquement peu coûteux, non polluants et efficaces pour la dépollution des effluents par adsorption, elle s'inscrit aussi dans une démarche de développement des méthodes chimiques visant à améliorer leur capacité de rétention, suite aux travaux déjà effectués au LGPC.

Ce travail pour objectif de mettre en évidence la recherche de nouveaux matériaux et leurs performances d'adsorption. Les nouveaux matériaux étudiés dans ce travail sont : le mélange binaire du caroubier sauvage, le Cupressus sempervirens. Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption du cristal violet après avoir subi des traitements thermiques ou chimiques. Le manuscrit présentant cette étude est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en illustrant clairement l'objectif visé.

L'objectif de notre étude a pour but de préparer des adsorbants à partir du mélange des déchets forestier (Caroube+cypress) afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux. Ce travail est composé de quatre Chapitre, le premier chapitre présente une étude bibliographique exhaustive relative à la pollution due aux colorants textiles, aux procédés de dépollution, à l'adsorption sur des supports biologiques et aux méthodes de fabrication du charbons actifs à partir de précurseurs organiques. Les modèles de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption sont également décrits dans ce chapitre. Le deuxième chapitre décrit le matériel et méthodes utilisés ainsi que le protocole de préparation des matériaux utilisés dans le cadre de ce travail. Les paramètres qui influent sur l'adsorption du Cristal Violet sont aussi présentés dans ce chapitre. Le troisième et le quatrième chapitres sont consacrés à la présentation et l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus. Ils sont structurés comme suit:

Chapitre III: vise à étudier la caractérisation des biosorbents on cite entre autres, l'analyse élémentaire, le point de zéro charge, l'effet de pH etc.....)

Chapitre IV résume les principaux résultats obtenus. En fin nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale et perspectives.

I. Introduction

La pollution de l'eau est tout changement chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les organismes vivants. Les trois principales sources de pollution sont : les rejets urbains résultant de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales, de l'épandage de produits chimiques sur les sols, des activités marîchères et des élevages et des rejets industriels.

L'industrie textile, et en tête de liste des tanneries, et faisant partie des industries qui consomment de grandes quantités d'eau. *Oubagha ,2011*

Au cours du processus de teinture, les colorants sont libérés dans l'effluent du tissu, ce qui en fait une grande source de pollution inesthétique, de nutriments et de perturbations de la vie aquatique. *Houas et al., 2001*

I.1 Historique des colorants

Les colorants furent, pendant très longtemps, ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, des peaux et des vêtements, etc. extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle.les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés.

Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été utilisés, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo.

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 .qui était suivi par les autres. et De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. *H. Trabelsi ,2014*

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*)

a- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure I.1) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène *Shu et Chang, 2005*. La présence de ces composés dans les effluents industriels a un effet dangereux car Toxiques, cancérogènes, stables et très résistants à la biodégradation et récalcitrants aux traitements habituellement mis en œuvre *Pagga et Brown, 1986*

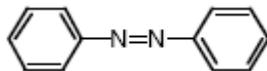


Figure I.1 : Structure de la molécule azoïque.

b- Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane (figure I.2) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants.

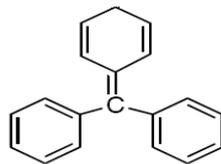


Figure I.2 : Structure du colorant triphénylméthane

c- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure I.3) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales.

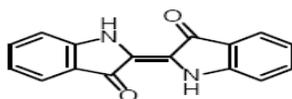


Figure I.3 : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

d-Les colorants xanthènes

Les xanthènes (figure I. 4) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et impression *Nestmann ER et al 1979*.

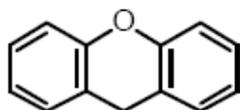


Figure I. 4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

e-Les colorants anthraquinoniques

L'anthraquinone (figure I. 5) est un dérivé de l'anthracène. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.

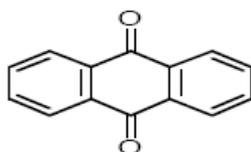


Figure I. 5 : Molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

f-Les phtalocyanines

Les phtalocyanines est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres , dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles. (figure I. 6)

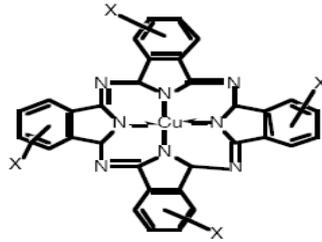


Figure I. 6 : structure de la phtalocyanine: phtalocyanine de cuivre

g-Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur et possèdent une structure simple. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel. (figure I. 7)

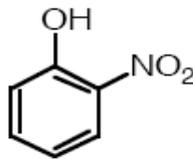


Figure I.7: Structure de la molécule d'un colorant nitré et nitrosé.

I.1.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

a-Les colorants acides ou anioniques

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les

anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre .Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. La figure (I. 8) représente un exemple de ces colorants.

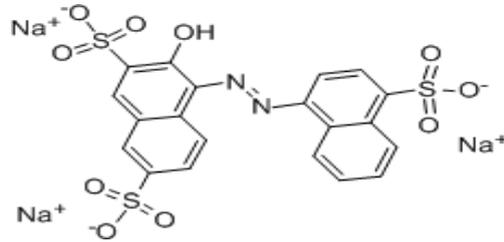


Figure I .8:colorant acide (C.I. Acid red 27)

b-Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés (figure I.9).

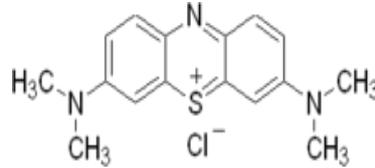


Figure I. 9:colorant basique (Bleu de méthylène)

c-Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques. (figure I.10)

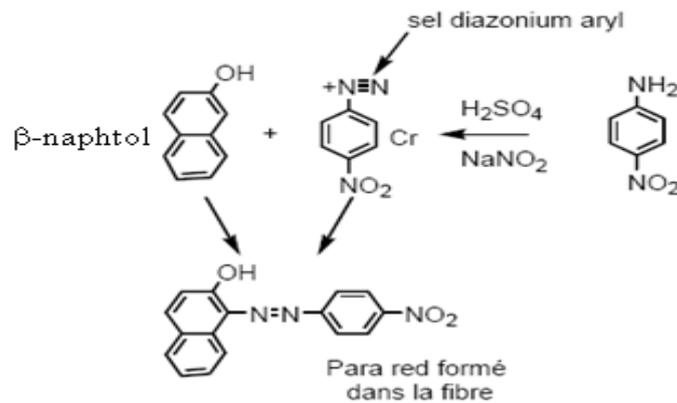


Figure I.10: Colorant Azoïque insoluble.

d-Les colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales. (figure I. 11)

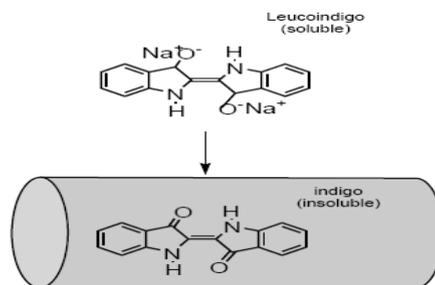


Figure I.11: Colorant de cuve (Indigo)

e-Les colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure I.12.

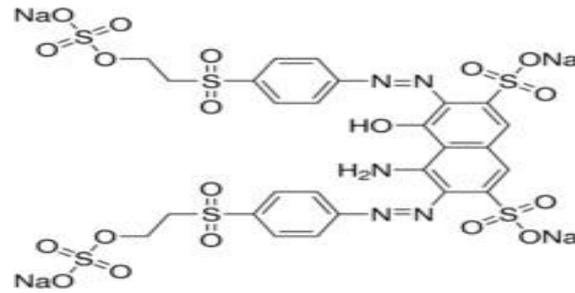


Figure I.12: Colorant réactif (Noir Réactif 5)

f-Les colorants directs

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton. (figure I.13)

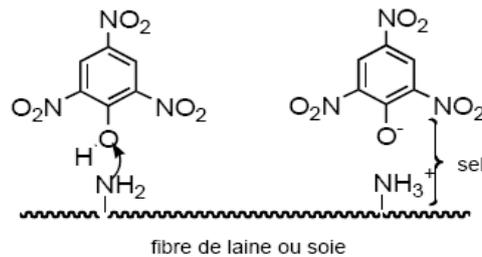


Figure I.13: Structure de la molécule d'un colorant direct.

g-Les colorants à mordants

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome. (figure I. 14)

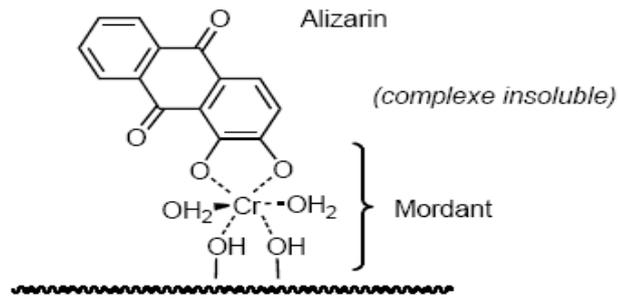


Figure I.14: Structure de la molécule d'un colorant à mordant.

h-Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques. (figure I. 15)

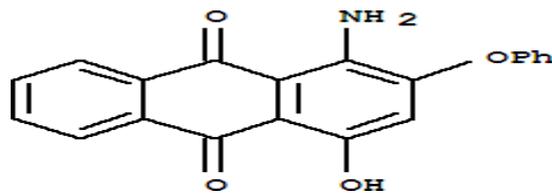


Figure I.15:Colorant dispersé (disperse red 60)

I.1.4.Toxicité des colorants

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les travaux effectués sur les colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme *Combes et al 1982* ; *Heiss et al 1992*. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque *Pagga et al 1986* ; *Brown et al 1993*. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont

pratiquement toutes liposolubles. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion.

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl) *Sandhu et al 1990 ; Guivarch et al 2004*. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates (SO₃H) diminue leur toxicité *Jung et al 1992*.

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leur part, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Ils entraînent l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes *Fernandes et al 1991 ; Srivastava et al 2004*.

I.1.5. Procédés de traitement des effluents issus des colorants textiles

L'utilisation extensive et irrationnelle des colorants, et le grand danger que cela représente pour l'environnement et la santé humaine, a conduit à de nombreux efforts pour éliminer ces polluants. Cela nécessite une technologie de décontamination appropriée. Des procédés biologiques, physiques et chimiques ont été développés pour éliminer ces colorants des milieux aquatiques.

I.1.5.1. Méthodes physiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques (*Robinson et al., 2001*). Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques (*Taylor et Jacobs, 1996*) et l'osmose inverse reste la plus répandue

b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs) mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. (*Hao et al., 2000 ; Robinson et al., 2001*).

I.1.5.2.Méthodes physico- chimiques de traitement effluents issus des colorants textiles

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (*Hao et al., 2000; Robinson et al., 2001*).

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

I.1.5.3.Méthodes chimiques de traitement effluents issus des colorants textiles

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et enfin en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée

-Le procédé d'oxydation classique consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour

éliminer certains colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous produits cancérigène pour l'homme.

- Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la génération d'un radical $\bullet\text{OH}$ qui est un oxydant très fort ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires. Ci-dessous les principales méthodes de génération de ce radical :

- **Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)** : Ce procédé est une combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} (réactif fenton). Il en résulte la formation du radical hydroxyle. Selon de nombreuses études ce procédé possède une grande efficacité pour l'élimination des colorants synthétiques. Mais il est influencé par plusieurs paramètres comme le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en fer et le pH (*Kuo WG., 1992, Lin SH et Peng CF., 1995*).

- **Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)** : La décomposition de l'ozone (O_3) en présence du peroxyde d'hydrogène favorise la formation du radical hydroxyle. Ce procédé est considéré plus efficace que l'ozonation simple. Il est capable de fonctionner même dans les eaux de forte turbidité. Mais son efficacité est tributaire de la nature du polluant *Slokar YM et Majcen Le Marechal A., 1998*.

- **Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$)** : ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer le radical hydroxyle. *Shu et al., 2004* ont étudié l'élimination des colorants azoïques par la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2 . Ils ont atteint une décoloration de 90% de ce colorant après seulement 20 min de traitement. Pour avoir une efficacité suffisante de l'oxydation des polluants par ce procédé, il est nécessaire d'opérer à une dose élevée en peroxyde d'hydrogène et aussi en intensité de la lumière UV. Le pH du milieu doit être optimisé afin d'éviter la formation de précipités.

- **Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)** : Plusieurs facteurs sont à l'origine de la large utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur tels que son faible coût et son stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte. *Zhang et al., 2013*

I.1.5.4.Méthode biologique de traitement effluents issus des colorants textiles

Ils désignent la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

- Mode de traitement aérobie : Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

- Mode de traitement anaérobie: À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. *Guivarch , 2004.*

I.2. ADSORPTION

L'adsorption à l'interface solubilisé/solide se fait par l'adhésion de particules présentes dans des déchets liquides ou gazeux à la surface d'un matériau solide et est un phénomène de nature physique ou chimique. Ce phénomène dépend des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. Ce phénomène spontané résulte de la présence de forces non compensées, à la surface d'un solide, de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

I.2.1. Adsorption chimique

L'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. l'adsorption chimique se distingue par une fixation

irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I.2.2. Adsorption physique

l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal.mol⁻¹. Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals . (*Barka, 2008*).

I.2.3. Isothermes d'adsorption

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

I.2.4. 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.

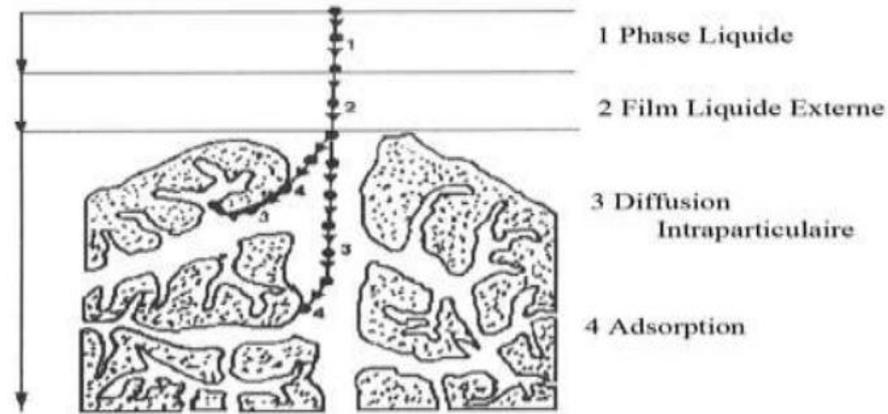


Figure I.16 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux *W.J.weber, B.M.Vanvliet, 1992.*

I.2.5. 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 (*Lagergren, 1898*) sous la forme :

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

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 :

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

La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

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

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

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 :

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

La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

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 (**EqI.5**)
- En traçant $t/Q_t = f(t)$ à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (**EqI.6**)

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 du n^{ème} ordre

Une équation non linéaire pour le pseudo- n^{ème} ordre (**Bouguettoucha et al, 2017**).

$$q_t = q_e - [(n-1)K_n t + Q_e^{(n-1)}]^{1/n} \quad \text{I.7}$$

q_t : C'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

K_n : constante de vitesse de réaction d'ordre n d'adsorption (min^{-1}) (mg/g) $1-n$.

n : est l'ordre de la réaction de biosorption.

I.2.6. Equilibre d'adsorption

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

I.2.7. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. dont (*Giles et al., 1974*), 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

- 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 ».

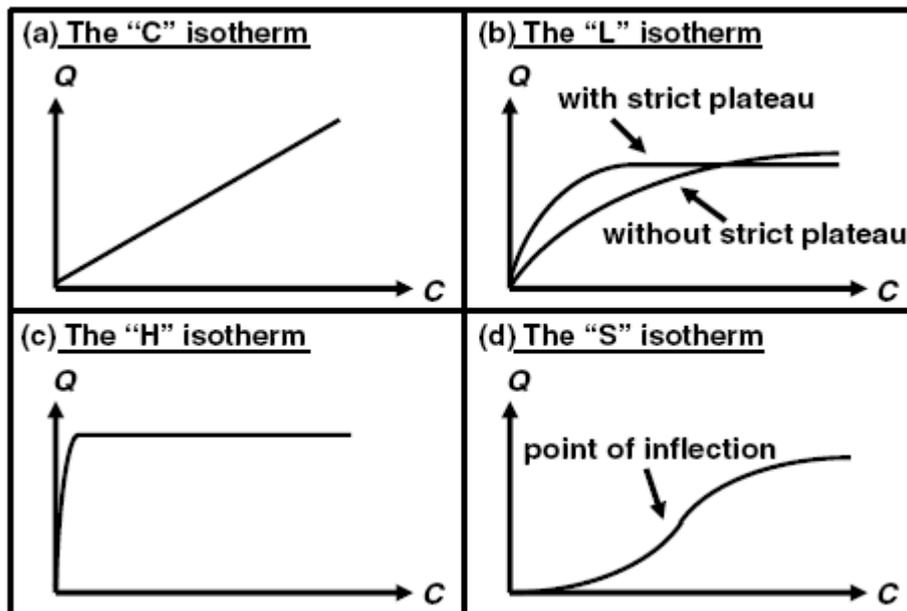


Figure I.17 : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al., 1974, extrait de Limousin et al., 2007)

I.2.8. Modèles des isothermes

Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de

certaines phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.... etc.

Pour notre étude, nous avons eu recours à trois modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich , Langmuir et de Redlich -Peterson.

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.

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

Où q_e (mg/g) est la capacité de biosorption du colorant du biosorbant à l'équilibre. C_e (mg/L) est la concentration de colorant à l'équilibre. K_f (mg/g (L/mg)^{1/nF}) et nF (ρ) sont des constantes isothermes de Freundlich liées à la capacité et à l'intensité de biosorption, respectivement.

b- Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus couramment utilisé est le modèle de Langmuir (*Langmuir, 1918*).

Les hypothèses de départ sont que tous les sites actifs sont identiques, que le solide adsorbant a une capacité d'adsorption limitée (Q_m), ne peut complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les adsorbants intermoléculaires. Dans ce cas, il s'agit d'une simple application de la loi du mouvement de masse qui conduit à la constante d'équilibre thermodynamique K_0 définie ci-dessus (Équation 1).

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{I.9}$$

Avec : Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹), Q_m : Quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹), K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (L.mg⁻¹), C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹). Q_m est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, nous donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant (plus elle est élevée, plus l'affinité est forte).

C. Modèle de Redlich-Peterson (Redlich et Peterson, 1959)

contient trois constantes A, B et g et implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il peut être décrit par l'équation non linéaire suivante

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_e^g} \quad \text{I.10}$$

Ou:

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre en (mg/l).

A, B et g sont les constantes de Redlich-Peterson, g doit fluctuer entre zéro et un, on peut caractériser l'isotherme comme suit :

Si $g = 1$ l'isotherme est de Langmuir, si $g = 0$ l'isotherme est de Freundlich.

d. Modèle de Sips (Langmuir –Freundlich)

Sips propose une forme de combinaison entre les isothermes de Langmuir et de Freundlich pour décrire l'hétérogénéité des systèmes d'adsorption. Le modèle prédit l'isotherme de Freundlich pour les faibles concentrations et explique les caractéristiques d'adsorption dans les monocouches (isotherme de Langmuir) pour les concentrations élevées. Mais il a une limite lorsque la concentration est suffisamment grande

$$q_e = \frac{q_{max}(k_s C_e)^m}{1+(k_s C_e)^m} \quad \text{I.11}$$

Ou :

K_s : constante d'équilibre de Sips (l/g).

m : L'exposant du modèle de Sips

I.3. Matériaux adsorbants

I.3.1 Résidus lignocellulosiques ou bioadsorbants

Pour la fixation des polluants par adsorption, des matériaux biologiques compatibles avec la biosorption sont utilisés. L'évaluation de l'usage de ces matériaux vise à les présenter comme une alternative aux méthodes traditionnelles et généralement coûteuses de traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. En fait, un certain nombre d'études de recherche rapportées dans la littérature tendent à montrer que nombre de ces matériaux,

largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, ont d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des produits chimiques, des colorants et des cations métalliques.

I.3.2. Définition et origines des biosorbants

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

Les matériaux les plus demandés sont ceux à forte teneur en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois, en lien avec la biosorption des cations minéraux et des pigments. Les dernières décennies ont déjà vu la publication de plusieurs travaux liés à l'utilisation de sous-produits industriels et de déchets agricoles comme supports d'absorption, comme l'écorce de pin pour le traitement des effluents contenant des métaux lourds (*Teles De Vasconcelos et Gonzalez Beca, 1994 ; Vazquez et al. , 1994 ; Eve et 56 Duvenjac, 1997 ; Eve et al., 2000*) ; de la sciure de pin pour absorber les colorants minéraux (*Özacar et Sengil, 2005*) ; la jacinthe d'eau pour fixer les ions métalliques (*Abdul Halim, 2003*) ; Régime palmiste pour se débarrasser des pigments basiques (*Nassar et Magdy, 1997*) ; tige de fougère (*Ho, 2005*), papaye (*Said et al., 2005*). Dans de nombreux cas, ces matériaux ont été testés avec succès, car leurs capacités et taux d'adsorption sont parfois très proches de ceux du charbon actif commercial.

I.3.3. Modification des biosorbants

Afin d'améliorer la capacité d'absorption des porteurs biologiques, plusieurs études ont examiné les possibilités de modifier leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements souvent effectués ont entraîné une amélioration de la résistance mécanique, ainsi qu'une augmentation de la capacité d'absorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des biomatériaux nécessite une modification substantielle de leurs propriétés physiques et chimiques. Les méthodes de modification les plus courantes sont la pyrolyse et les traitements chimiques.

I.3.3.1. Modification par traitements chimiques

Les traitements chimiques permettent de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption. Parmi ces traitements, la réticulation et la protonation sont souvent mentionnées dans la littérature (*Bailey et al., 1999*). La réticulation d'un biosorbant consiste en une transformation de ses chaînes de biopolymère en polymère tridimensionnel par la création de liaisons transversales intermoléculaires.

Plusieurs études assez récentes relatives à la modification des biosorbants ont recouru à la réticulation en milieu acide, tel que la réticulation des écorces de pin « *Pinus sylvestris* » (*Taty-Costodes et al., 2003*) et « *Pinus pinaster* » (*Vazquez et al., 2002*) par contact avec le formaldéhyde combiné à l'acide sulfurique. En outre, d'autres traitements chimiques consistent à mettre les biomatériaux en contact avec différents types d'agents de modification tels que des solutions acides minérales et organiques (acide nitrique, acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide citrique, acide tartrique, acide thioglycolique), des solutions basiques (hydroxyde de sodium, carbonate de sodium, hydroxyde de calcium), des sels (chlorure de zinc, chlorure de sodium), des composés organiques (éthylènediamine, épichlorhydrine, formaldéhyde, méthanol) ou des oxydants (peroxyde d'hydrogène) (*Wan Ngah et Hanafiah, 2008*). Selon l'adsorbant, ces prétraitements peuvent soit libérer certains sites d'adsorption, auparavant obstrués par des cations échangeables se trouvant à la surface utile (*Hawari et Mulligan, 2006*), soit extraire les composés organiques solubles ou bien favoriser l'élimination, la création ou le renforcement de quelques fonctions de surface (*Lopez-Ramon et al., 1999*). Ainsi, augmenter l'efficacité de l'élimination des polluants. De nombreuses études publiées concernant la modification des biosorbants par ce type de traitement. A titre d'exemple, De (*Souza et al 2012*) ont montré que la capacité d'adsorption de la peau d'orange traitée à l'acide citrique vis-à-vis du plomb est environ deux fois supérieure à celle de la peau d'orange crue.

I.3.3.2. Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'une substance organique sous vide ou dans une atmosphère inerte à une température allant jusqu'à environ 1000 ° C (*Gueye, 2015*).

Elle a pour but d'éliminer les composés volatils tels que l'eau, les gaz carboniques et les hydrocarbures liquides et gazeux pour obtenir un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire et planaire. Au cours de cette étape, la teneur en carbone du précurseur croît, les hétéroatomes étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation conduit également à

une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite. En effet, Les atomes de carbone restants sont regroupés en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux: c'est la porosité primaire du matériau carbonisé (*Joseph, 2009*).

- À partir de 350 C et jusqu' à 500 C, les gaz formés sont principalement constitués d'hydrocarbures et parallèlement le pyrolyseux (gaz condensables) s'enrichit en goudrons lourds. Le charbon obtenu contient alors environ 85% de carbone fixé. La dégradation de la lignine se produit entre 280 et 500°C.

I.3.3.3. L'alginate

alginates sont des polysaccharides obtenus à partir d'algues brunes. L'acide alginique a été découvert, extrait et fait breveter la première fois par Stanford (1881). L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na⁺ ou le potassium K⁺ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation d'avec les autres composants.

a-Structure chimique de l'alginate

Les alginates sont des copolymères binaires linéaires dont les monomères, l'acide β -Dmannuronique (noté par la suite M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4).

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la figure II.5, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs *Huang et al., 1965*.

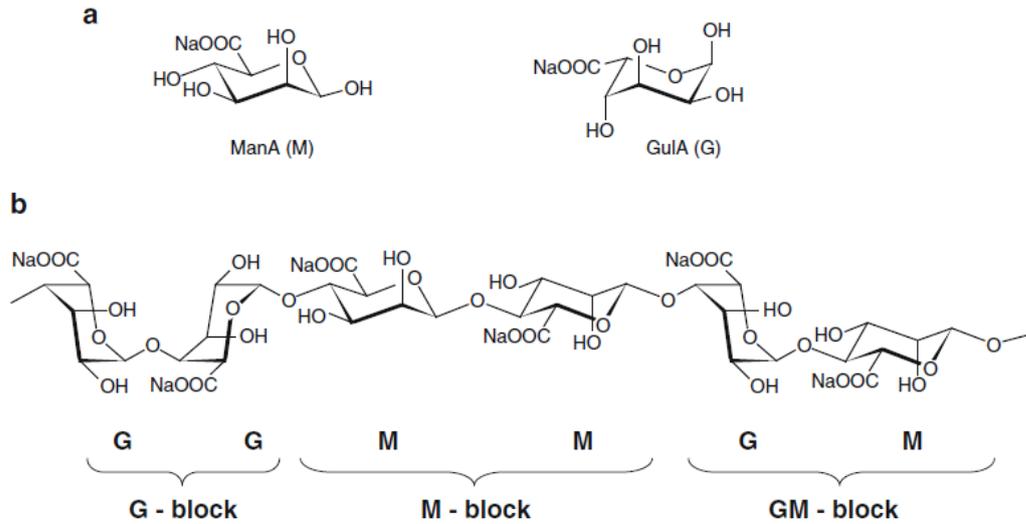


Figure I.18 : la structure chimique de l'alginate. (a) La conformation de β -Dmannuronique acide (M) et la conformation de α -L-guluronique acide (G). (b) la composition des blocs de l'alginate avec G-bloque, M-bloque, et MG-bloques (*Rehm, 2009*).

b-Propriétés physico-chimiques

b-1. Solubilité de l'alginate de sodium

La solubilité de l'alginate de sodium dépend de plusieurs facteurs comme la nature du sel, la présence des ions et le pH de la solution (*Rehm, 2009*). L'addition des sels, tels que le potassium, le chlorure, défavorisera progressivement la solubilité de la chaîne d'alginate, menant par la suite à la séparation en phase. Cet effet de salage peut être efficacement employé pour le fractionnement des alginates. En outre, la présence des ions pourraient avoir un fort effet (négatif) sur la cinétique de dissolution de l'alginate, puisqu'ils agissent en réduisant la différence du potentiel chimique de l'eau entre particule d'alginate et le liquide environnant.

b-2. Gélification

La gélification est un phénomène qui résulte de l'association intermoléculaire. Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier à la fois les propriétés mécaniques et physiques du gel. Dans le cas des alginates, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention de réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates. La structure du gel produit une résistance au cisaillement et cette viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tels que le degré de polymérisation, la

concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents. Globalement, la viscosité croît rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température (*Ely, 2010*).

II. Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux adsorbants ((Cyp-Car);(Cyp-Car)0.5M ;(Cyp-Car)cal. Ces adsorbants ont été caractérisés par différentes techniques analytiques utilisées pour identifier et connaître les matériaux adsorbants, telles que l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET) pour déterminer la surface spécifique et la porosité des adsorbants, la microscopie électronique à balayage (MEB), les fonctions de surface et les points isoélectriques.

II.1. Origine des matériaux utilisés

Le cyprès est un arbre ou un arbuste buissonnant, sempervirent, pouvant atteindre une hauteur de 5 à 40 mètres. Il est originaire d'Asie, mais il a été acclimaté dans l'ensemble de l'hémisphère nord, en particulier autour du bassin méditerranéen. Son bois imputrescible et aromatique a longtemps été fort recherché pour la confection des coffres de rangements et des meubles, il est également utilisé comme bois de charpente ou comme combustible lors des incinérations et dans l'encens. Il est abondant dans notre pays (pays méditerranéen) et l'utilisation de ses fruits est souvent limitée à la consommation médicinale et à l'extraction des huiles essentielles. **Fig. (a)**

a- Le caroube sauvage est un arbre, sempervirent, qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3m. très répandue dans des régions telles que l'Espagne, le Maroc, la Turquie, Chypre, Liban, Palestine, Égypte, Algérie, Tunisie et Libye. Le caroubier peut vivre jusqu'à 200 ans. **Fig. (b)**

b- Le pin brutia est un arbre forestier de première grandeur pouvant atteindre une hauteur de 40 m et un diamètre à hauteur d'homme de 1,45m. Le pin brutia 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. **Fig. (c)**

**Fig. (a)****Fig. (b)****Fig. (c)**

II.1.1. Matériaux Forestiers

Les matériaux forestiers (caroubier, cônes de pinus brutia et cyprès) ont été obtenu de la région d'El Eulma, province de Sétif, située au nord-est de l'Algérie. Ces matériaux végétal ont été lavés plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché au four pendant 12 heures à 80°C. Ils sont ensuite broyés et tamisés dans des tamis pour obtenir des dimensions finales inférieures à 0,5 mm. Après lavage à l'eau distillée, tous les matériaux ont été séchés dans un four à 100 °C avant utilisation. On obtient les échantillons qui sont des poudres fines appelées « PCB, Cyp, Car ».

**Fig. (d)**

II.1.2. Préparation des matériaux

La préparation de mélange des matériaux se déroule en plusieurs étapes, La première concerne le mélange de la biomasse pour différentes proportions (Cyp- Car- PCB) voir tableau 1. Dans la deuxième étape, on traite le dernier mélange avec H_3PO_4 0.5 M. La troisième étape : le mélange précédent à différents proportion a été calciné dans le four à 500 C° pendant 3h. (**Fig. II.1**).

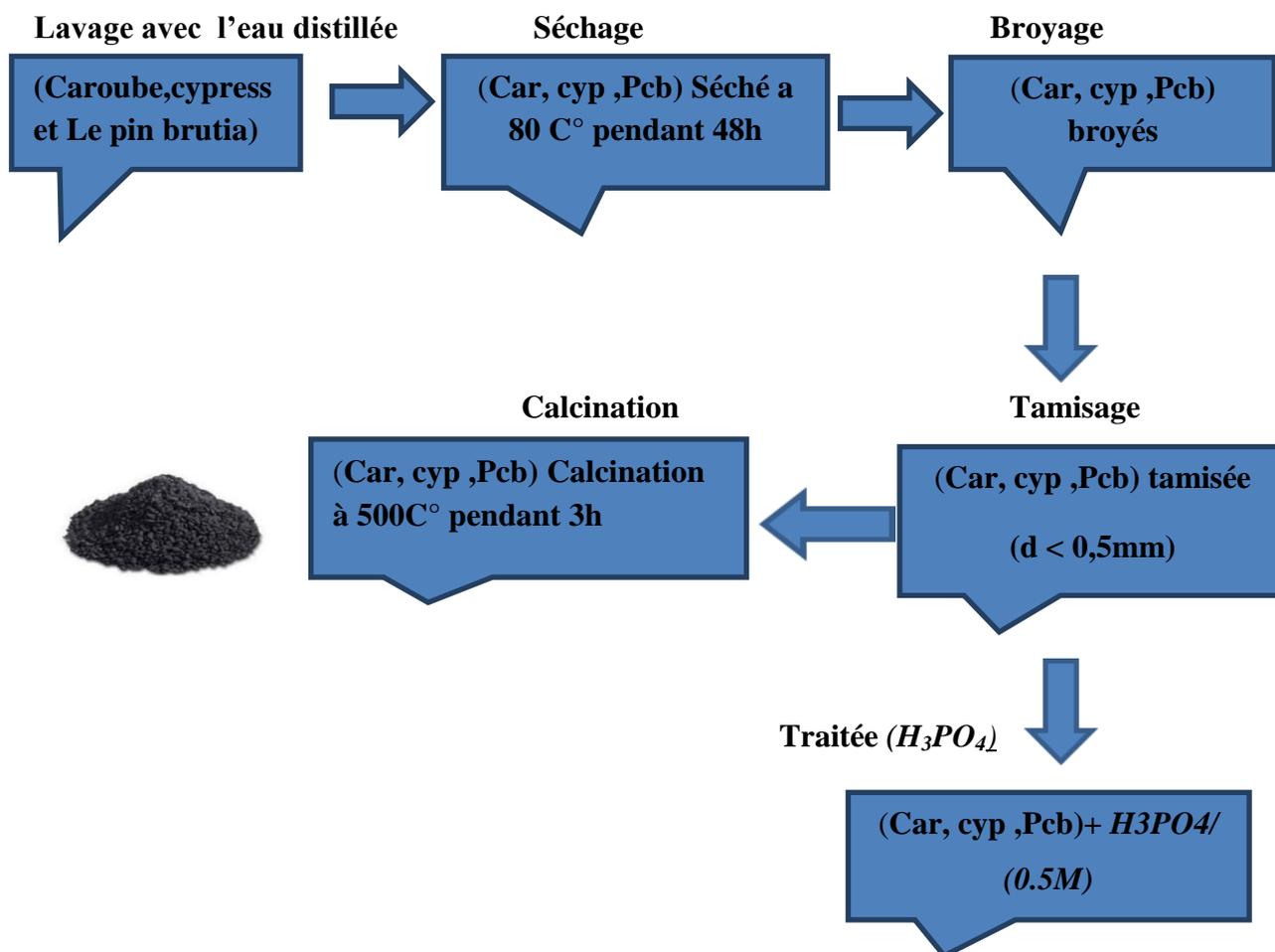


Figure II.1 : Protocole de préparation des matériaux»

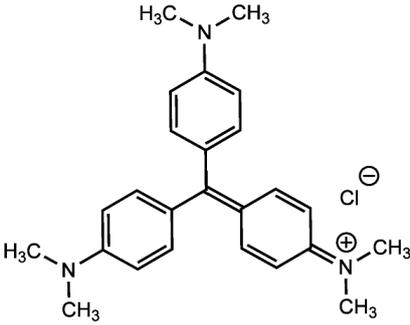
Tableau II. 1 : le mélange de la biomasse et dans différentes proportions (Cyp- Car- PCB).

Mélange	Cup. %	PCB %	Car.%
M1	50	50	0
M2	0	50	50
M3	50	0	50
M4	33.33	33.33	33.33
M5	66.7	16.67	16.67
M6	16.67	66.7	16.67
M7	16.67	16.67	66.7

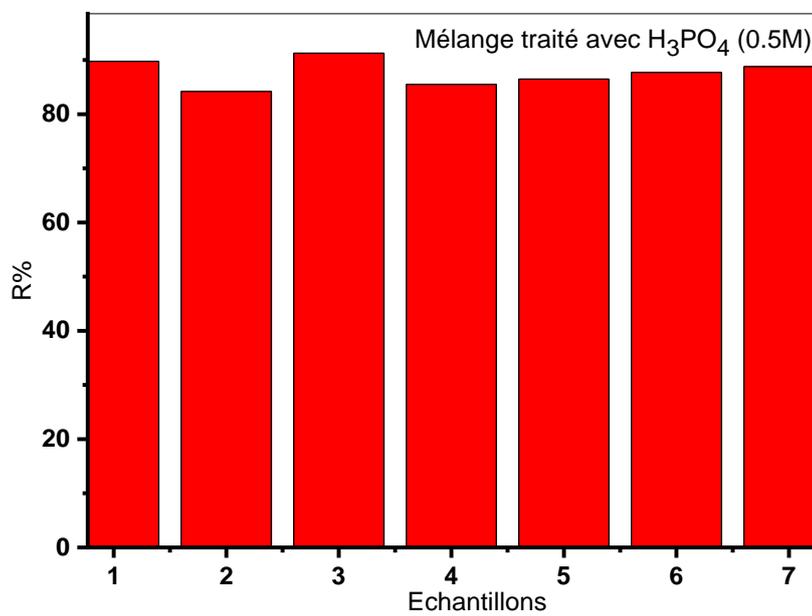
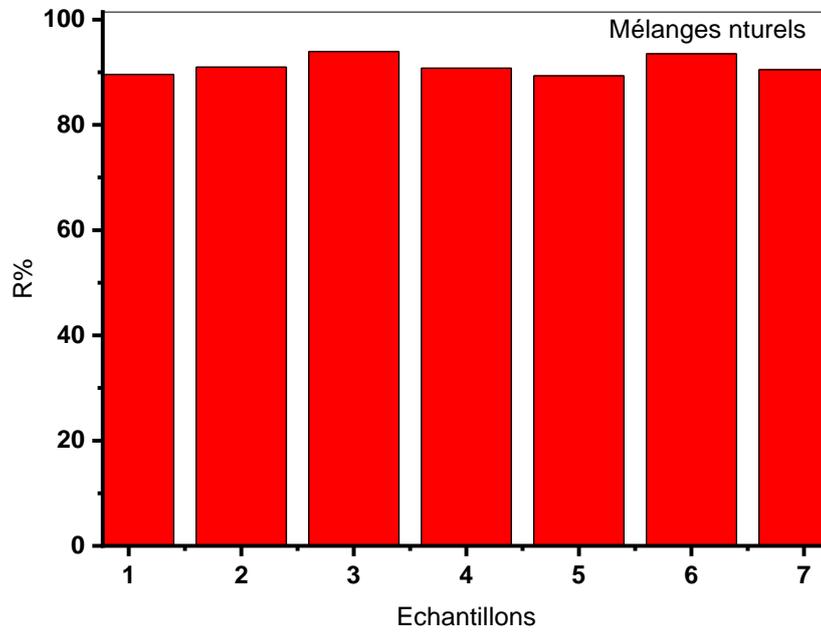
II.1.3. Le choix des colorants

Le colorant basique cristal violet (CV), (Tableau n°2) est utilisé comme molécule modèle pour déterminer les capacités d'adsorption des adsorbants vis-à-vis de polluants organiques,

Tableau II. 2 : Principales caractéristique physico-chimique du CV.

Nom commercial	Cristal Violet
Nom chimique	Tris(4-(diméthylamino) phenyl) methylum chloride
Synonymes	Chlorure de méthylrosaniline.
Famille	Colorants Basiques
C.I. nombre	42555
C.I. nom	Basic Violet 3
Formule	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Semi-développée	
Structure	 <p>The structure shows a central carbon atom double-bonded to a nitrogen atom (N+) which is bonded to two methyl groups (CH3) and carries a positive charge. This central carbon is also single-bonded to three 4-(dimethylamino)phenyl rings. Each ring has a nitrogen atom (N) bonded to two methyl groups (CH3) at the para position relative to the central carbon attachment point. A chloride ion (Cl-) is shown as the counterion.</p>
Masse molaire	407.98 (g.mol ⁻¹)
Nature	Cationique
Ionisation	Basique
λ_{max}	590 nm
T° fusion	215 °C (décomposition)

II.1.4. Le choix de matériau : le choix d'échantillons en étudiant leur capacité à absorber le cristal violet.



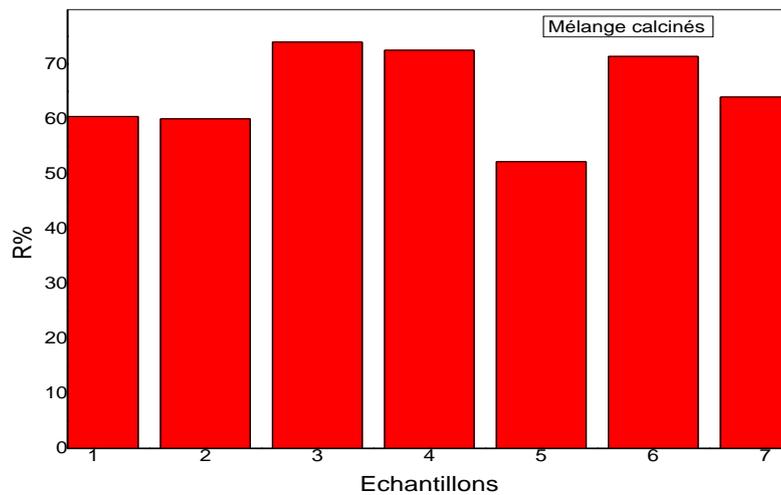


Figure II.2 : Résultats de l'optimisation de l'adsorption du cristal violet sur les matériaux préparés à différentes proportions.

A travers les résultats obtenus, nous notons que les efficacités d'élimination maximales ont été obtenues à 91% et 89% et 98% pour le mélange 3 (Echantillon n°3).

Conclusion : Le mélange Cup-Car (50/50) a été retenu comme biosorbant pour la rétention du polluant organique considéré dans cette étude.

II.2.Caractérisation des matériaux retenus

a)-Détermination de la teneur en humidité, en cendre, la densité apparente et la porosité :

Tableau II.3 : Détermination de la teneur en humidité/ en cendre, la densité apparente et la porosité. (*GHALI, 2008*).

Définition	La formule	Mode opératoire	paramètre
L'humidité tous les solides par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se charge d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance, se font piéger dans la structure, même à la surface du corps. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres.	$H\% = \frac{p_1 - p_2}{p_1} * 100$	Dans un creuset on met 5 g de noyaux d'olives et on le pèse. Ensuite on le met dans une étuve à 105°C pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur puis on le repèse.	<p>p_1 : Le poids du creuset remplis avant séchage en (g).</p> <p>p_2 : Le poids du creuset remplis après séchage en (g).</p>
la teneur en cendre Les cendres sont le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ.	$\%cender = \frac{p_1 - p_0}{p_1} * 100$	Un échantillon de 1g de biosorbant est séché à l'étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset de porcelaine. Ce creuset est introduit dans le four et on chauffe pendant une heure jusqu'à 1000°C. Une fois que la carbonisation est terminée on laisse refroidir le four et on pèse le creuset	<p>p_0 : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).</p> <p>p_1 : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).</p>
la densité apparente La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble fraction solide et pores.	$D = \frac{p_1 - p_0}{100}$	L'opération consiste à peser une éprouvette de 100 ml vide, la remplir avec les biosorbants broyés en poudre jusqu'à 100ml puis, la repeser.	<p>p_0 : Le poids de l'éprouvette vide.</p> <p>p_1 : Le poids de l'éprouvette remplie.</p>
la porosité La porosité est une des propriétés essentielles des adsorbants. Elle est due à la présence de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions dans la structure des solides. La porosité influence la diffusion des molécules à l'intérieur du solide.	$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\left\{ \left[\frac{(M_2 - M_1)}{\rho_{m\acute{e}t}} \right] - V_2 \right\}}{V_t}$	Dans une éprouvette de 10ml, on met un volume du solide de masse M1 on ajoute du méthanol M2 jusqu'à atteindre le volume de 2ml dans l'éprouvette	<p>M_2 : la masse de l'éprouvette remplie de solide (g).</p> <p>M_1 : la masse de l'éprouvette remplie de solide et de méthanol (g).</p> <p>V_2 : volume du méthanol absorbé par le solide.</p> <p>V_t : volume total dans l'éprouvette.</p> <p>$\rho_{m\acute{e}t}$: densité du méthanol.</p>

b) Détermination des fonctions de surface

La détermination des fonctions de surface a été effectuée selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface (**Khalfaoui, 2012**).

Environ 500 mg des échantillons de matériau à caractériser ont été mis en contact avec 50 ml de solution 0.5 M de HCl et de NaOH, pour le dosage des fonctions basiques et acides de surface, respectivement. La suspension est agitée pendant 24 h à une vitesse constante de 250 tr min⁻¹ à la température ambiante et puis centrifugée. L'excès d'acide ou de base a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution de NaOH ou d'HCl de concentration 0.5 M (**Reffas et al., 2016**), en présence de deux gouttes de phénolphthaléine (indicateur coloré) (**Al-Ghouti et Al-Degs, 2011**).

Tableau II.4 Acidité et basicité des échantillons considérés dans le cadre de ce travail

Adsorbents	Acidité (mmol/g)	Basicité (mmol/g)
(Cyp-Car);	0.012	0.04
(Cyp-Car)0.5M ;	0.03	0.01
(Cyp-Car)cal.	0.023	0.041

c)-Détermination des points isoélectriques des adsorbants (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} est la valeur du pH à laquelle les charges positives et négatives de la surface de l'adsorbant sont égales. Ce facteur est très important dans les phénomènes d'adsorption, dans l'interprétation du mécanisme quand des forces électrostatiques y sont impliquées (**Luo et al., 2010**).

Pour déterminer expérimentalement le point isoélectrique des adsorbants, on met dans dix (10) erlenmeyers 20 ml d'eau distillée avec 20 mg d'adsorbant. Les différentes solutions sont ajustées à des pH allant de 1 à 10 en ajoutant aux solutions soit du HCl 0.1 M ou du NaOH 0.1 M.

On porte le graphe $pH_f = f(pH_i)$ où $pH = f(pH_f - pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par zéro donne la valeur du point isoélectrique.

Tableau 5: pH de zéro charge (pH_{pzc}) des biosorbants préparés dans ce travail.

Adsorbants	pH _{pzc} (Car, cyp ,Pcb)	pH _{pzc} (Car, cyp ,Pcb) Carbonisé	pH _{pzc} (Car, cyp ,Pcb)+ H3PO4/ (0.5M)
M1	5.9626	8.3254	4.658
M2	5.9646	7.3215	4.944
M3	6.2	6.02	8.35
M4	6.0936	6.2354	5.325
M5	6.0305	6.3256	4.6985
M6	6.3918	6.654	5.8456
M7	4.265	7.325	5.1235

d)- Surface spécifique : Méthode BET (Brauner, Emmett et Teller)

Le principe de cette méthode est l'adsorption-désorption sur un échantillon dans l'azote à 77 K. Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant deux heures à 120 °C. Les résultats obtenus sont tracés sous forme volume d'azote adsorbé-désorbé (cm³/g) en fonction de la pression relative (P/P₀). A partir des isothermes d'adsorption et de désorption il est possible de déterminer, par des calculs appropriés la surface spécifique (surface BET exprimée en m²/g) de l'échantillon, du volume et le diamètre des pores (macro et microporosité). Cette technique est importante car elle permet aussi de déterminer le potentiel adsorbant des matériaux.

e)-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat, Le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels.

f)-Caractérisation morphologique par MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopie capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. De cette façon, on peut avoir la surface de l'adsorbant, sa morphologie : forme, apparence, forme de porosité, etc. Ces propriétés sont très importantes pour étudier la rugosité de la surface.

II.3 Techniques d'analyse utilisées

II.3.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Une solution mère du Cristal Violet avec une concentration de 1000 mg. L⁻¹ a été préparée en dissolvant un gramme de colorant dans un litre de l'eau distillée. Diverses solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations initiales désirées pour les essais d'adsorption.

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux développements de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.



Figure II.3. Spectrophotomètre UV/visible.

Les différentes concentrations des solutions utilisées, les concentrations à l'équilibre ont été déterminées par analyse à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu Spectrophotometer UV-Vis 1700) à la longueur d'onde maximum. (λ_{max}) pour le Crystal violet de 590 nm à pH naturel. Celle-ci permet de mesurer directement les densités optiques de chaque solution permettant l'accès aux différentes concentrations grâce à la loi de Beer-

Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de la solution à analyser.

II.3.1.1. Loi de Beer-Lambert

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorbance A (ou densité optique) et la transmittance T.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) = \epsilon lc \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : absorbance (sans unité).

ϵ : Coefficient d'adsorption d'extinction molaire ($\text{dm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : la concentration molaire de l'espèce adsorbant ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

l : la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).

II.3.1.2. Courbes d'étalonnage

Pour déterminer les concentrations résiduelles du cristal violet dans les essais d'adsorption, les courbes d'étalonnages de colorants ont été établies. nous avons préparé une solution mère de concentration à partir de laquelle nous préparons une série de solutions de concentrations connues (par dilutions successives) à différents pH de la solution. Nous traçons la droite d'étalonnage (Absorbance = f(C)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser. Cette droite qui obéit à la loi de Beer-Lambert va servir à déterminer les concentrations inconnues des solutions après l'adsorption.

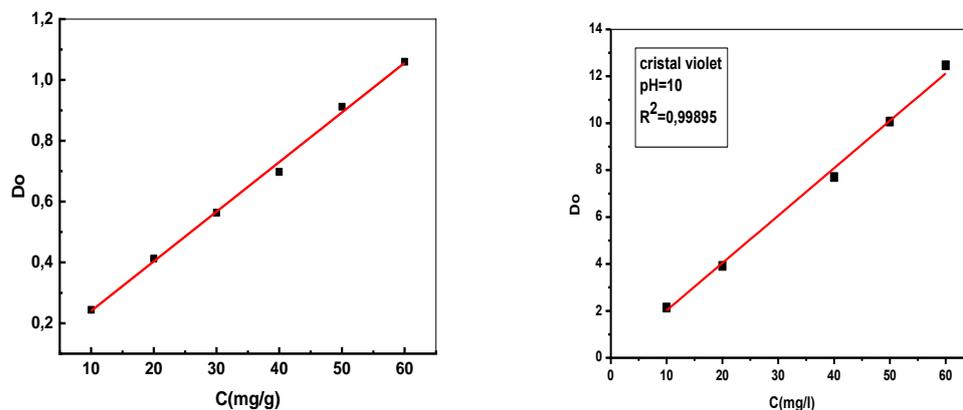


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de cristal violet .

II.3.1.3 Calcul des quantités adsorbées

La quantité adsorbée Q_t du colorant a été calculée comme suit :

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

Avec

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}) ;

C_0 : Concentration massique initiale d'adsorbat (mg L^{-1}) ;

C_t : Concentration d'adsorbat restante au temps t (mg L^{-1}) ;

V : Volume de la solution de l'adsorbat (L) ;

m : Masse d'adsorbant (g).

On peut également évaluer les quantités adsorbées par $R\%$ qui est le rendement d'élimination du Cristal Violet défini par:

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

R : est le pourcentage de la quantité du Cristal Violet fixée

L'adsorption de cristal violet CV sur différents biosorbants étudiés a été effectuée en « batch », une masse de 20 mg des échantillons des différents adsorbants sont mis en suspension dans des solutions de 20 ml de Cristal Violet de concentration initiale bien déterminée (60, 100, 150 mg/L) . sur une plaque d'agitation avec une vitesse 250tr/min pendant un temps de contact donné. L'agitation permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Le matériau adsorbant est ensuite séparé par centrifugation.

L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée à l'aide d'une spectrophotométrie à 590 nm pour le Cristal Violet, et la quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule (II.2)

II.3.2. Etude de l'effet des paramètres physico-chimique

II.3.2.1.Effet du pH

Le pH initial des solutions est l'un des facteurs les plus importants dans le contrôle du processus d'adsorption du colorant (*Tavlieva et al., 2013*) en raison de son influence à la fois sur la charge de la surface de l'adsorbant, sur le degré d'ionisation de l'adsorbat ainsi que sur

le degré de la dissociation des groupes fonctionnels participant au mécanisme d'adsorption (*Nandi et al., 2009*). En effet, l'étude de l'influence du pH initial sur l'adsorption de colorant par les différents matériaux a été réalisée en faisant varier le pH de 2 à 11. Tous les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants (une concentration initiale du colorant de 50 mg L⁻¹ de biosorbant, une vitesse d'agitation de 250 tr min⁻¹ et une température ambiante pendant 24 heures) .

II.3.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en colorant

pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps et la durée nécessaire pour éliminer du polluants, l'adsorption a été étudiée en fonction du temps à différentes concentrations. Une masse de 20 mg de matériau adsorbant est mise en suspension dans une solution de 20 ml de Cristal Violet de concentration initiale C₀ (60, 100, 150 mg L⁻¹) a une vitesse d'agitation de 250 tr min⁻¹ et une température ambiante. Des échantillons du mélange sont prélevés à des intervalles de temps bien définis . Les échantillons prélevés sont centrifugés rapidement pour éviter la réaction d'adsorption en dehors de l'erenmeyer.

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 590 nm .

II.3.2.3. Effet de la force ionique

Il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique et d'étudier son grand effet sur l'absorption. Par conséquent, nous avons mené diverses expériences pour étudier et d'évaluer l'effet de la force ionique de deux sels modèles NaCl, Na₂SO₄.

On prépare des solutions de Cristal Violet avec une concentration en, Na₂SO₄, et NaCl de 0.5M et acide humique (50mg /L) à partir des quelles on prend 20 ml on ajoute 20 mg d'adsorbant, l'adsorption est réalisée dans les même conditions que la cinétique (vitesse d'agitation et temps d'équilibre).

II.3.2.4. Effet de la température

La température a deux effets principaux :

1- l'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat 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 (*Dogan et al., 2006*).

2- un changement dans la température provoque un changement de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en changeant les énergies des particules d'adsorbat (*Nandi et al., 2009*).

Dans une série d'erenmeyers, nous avons mis une masse constante de (20mg) de différents matériaux, nous avons ajouté le même volume du Cristal Violet (20 ml), en variant la concentration initiale de 20 à 500 mg/l. Ces erlenmeyers sont fermés et placés sur la plaque d'agitation (Vagit=250 tr/min) 24 heures à une température (10, 25, 30, 40), les concentrations finales analysé par UV-visible, les résultats obtenus sont représentés sous forme de $Q_e=f(C_e)$.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° sont des facteurs essentiels pour l'évaluation du phénomène d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont calculés à partir des équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.4})$$

Où ΔG° est l'énergie libre de Gibbs (KJ/mol); ΔH° est la variation de l'enthalpie (KJ/mol); ΔS° est la variation de l'entropie (KJ/mol.K); T est la température (K).

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} * 1000 \right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II.5})$$

Où 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 la constante des gaz parfaits $R=8.314 \text{ J/mol. K}$.

III.1 Introduction

Ce chapitre contient une interprétation des résultats de la caractérisation des matériaux préparés au cours de cette étude pour mieux comprendre leurs propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques. Les méthodes utilisées sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET), la détermination des points des points de zéro charges et les fonctions de surface.

III.2 Détermination de la surface spécifique: méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET)

III.2.1 méthode de Brauner, Emmet et Teller (BET) des (Cyp-Car)0.5M; (Cyp-Car)cal.

Les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K sur la biomasse ((Cyp-Car)0.5M;(Cyp-Car)cal.), sont présentées sur la Figure III.1 et les propriétés poreuses sont données sur le Tableau III.1.

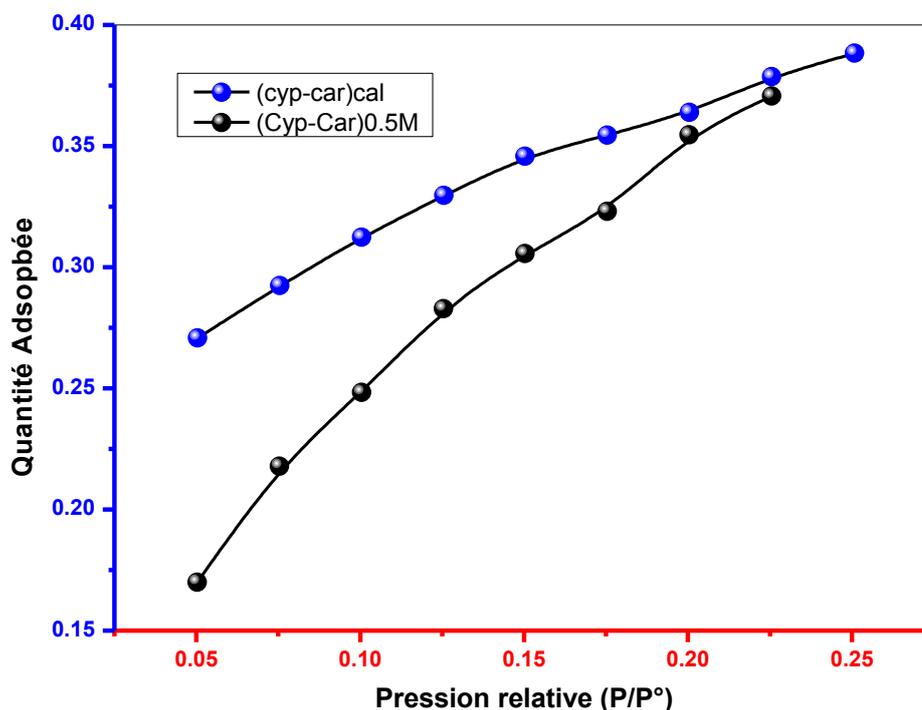


Figure III.1: Isothermes à l'azote à 77 K des biosorbants .

Le volume d'azote adsorbé varie selon les différents matériaux adsorbants et tous les biomasses présentent des isothermes de type V, en accord avec la classification IUPAC, relatives à des adsorbants mésoporeux. Elles révèlent également une faible interaction adsorbat / adsorbant et que les multicouches se forment à basse pression.

Tableau.III.1 Mesure texturale des bio-adsorbants.

Adsorbant	S_{BET} (m ² /g)	V_{Tpores} (cm ³ /g)
Cyp-Car)0.5M	1.1250	0.3505 cm ³ /g
Cyp-Car)cal	1.3074	0.3003 cm ³ /g

Les résultats présentés dans le tableau (III.1), montrent que les activations chimiques et thermiques (calcination) ont permis d'augmenter significativement la surface spécifique des deux matériaux ((Cyp-Car)0.5M et (Cyp-Car)cal), mais les surfaces spécifiques des matériaux restent faible .

III.3. La spectroscopie infrarouge IRTF

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant.

Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat,

III.3.1. (Cyp-Car)0.5M :

L'IR de **CV** affiche presque tous les pics caractéristiques de CV, à savoir la bande à 3417 cm⁻¹ correspondant à élongation de liaisons C-H, et la bande à 2920 cm⁻¹ vibrations d'élongation de CH des groupements CH₃, le pic 1580 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation de C = C dans les noyaux aromatiques, 1365 cm⁻¹ à cause des vibrations de déformation des liaisons CH du méthyle, 1174 cm⁻¹ vibrations d'élongation de CH dans l'anneau aromatique. Les petites bandes entre 600 et 900cm⁻¹ sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques (*Sunil Kumar B et al, 2015*).

Le spectre IR de **Cyp-Car** montre une bande plus intense et large entre 3570 et 3200 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée physiquement. La bande à 2928 cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation des liaisons C-H. La bande aux autour de 1641 cm⁻¹ vibrations de liaisons C=O des aldéhydes et cétones, la bande 1050 cm⁻¹

correspond de C-O des groupements alcools. Finalement, les pics environ 622 cm^{-1} peuvent être assignés aux liens aliphatiques ou aromatiques C-H_n (Yahiaoui, 2015).

L'IR de Cyp-Car chargé en CV. Comme on peut le voir, il contient presque tous les principaux pics caractéristiques des Cyp-Car et CV mentionnés dans le paragraphe ci-dessus. Indiquant la présence d'une large bande autour de 3356 cm^{-1} due au groupe -OH lié de Cyp-Cr. La bande à 2928 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons C-H, aux alentours de 1735 cm^{-1} correspond aux vibrations valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate, la bande à 1615 et les pics entre 1520 - 1400 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de C=C dans les noyaux aromatiques de CV, le pic à 1380 de vibrations de déformation des liaisons CH de méthyle, et la bande 1020 cm^{-1} de vibration du C-N de CV.

Le processus d'adsorption n'implique aucune formation de bande entre les espèces actives de colorant et les molécules de l'adsorbant du fait que l'absorption de colorant est physique.

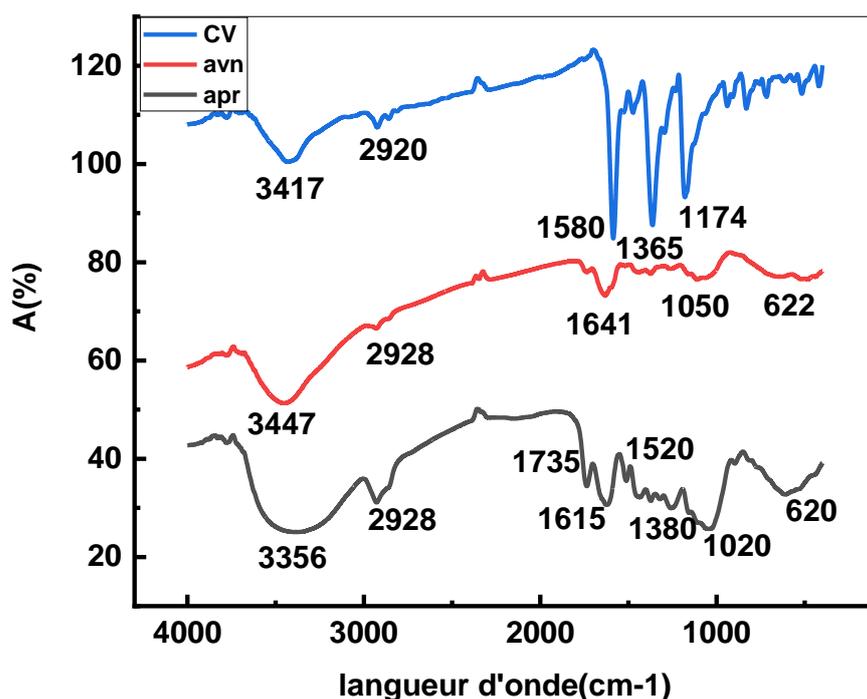


Figure III-2: Spectres IRTF des échantillons du (Cyp-Car) 0.5M avant et après l'adsorption dans le domaine 4500 - 200 cm^{-1} .

III.3.2 (Cyp-Car)cal :

La structure des pores d'un charbon actif est très importante dans la détermination des propriétés d'adsorption de l'adsorbant. Cependant, l'importance de la chimie de surface des charbons actifs ne devrait pas être ignorée.

La **Figure.III.3.** montre le spectre IRFT du charbon actif après et avant l'adsorption et spectre de cristal violet, peu des pics ont été observés dans le spectre qui indique des groupes fonctionnels divers qui sont responsables de la formation de ces pics.

Pour le spectre de cristal violet ($C_{25}H_{30}N_3Cl$) la bande observée à 3409 cm^{-1} représente le groupe **N-H** amine primaire, et le pic à 2919 cm^{-1} représente le groupe **C-H** aldéhyde. Le pic à environ 1607 cm^{-1} dû à la présence la laissions **C=N**, le pic à 1357 cm^{-1} peut être attribué à **C-N**, et aussi le pic à 1160 cm^{-1} représente la liaison **C-C** aromatique, le pic à 832 cm^{-1} attribué la laissions **C-Cl**.

Pour le spectre (Cyp-Car) cal la bande de spectre observée à 3442 cm^{-1} représente le groupe **OH** (de structure de la coquille et de l'eau), le pic à 2942 cm^{-1} relative à l'élongation du groupement **C-H**, la largeur de cette bande indique la présence de liaisons hydrogènes fortes. Aussi les échantillons ont montré des pics à 1630 cm^{-1} (forts et asymétriques) qui sont assignés à l'étirement asymétrique de **C=C** des oléfines (alcènes) et des aromatiques le lien et de pic de 1433 cm^{-1} qui sont à mettre en relation avec les déformations **C-H** dans les chaînes aliphatiques et le pic à 1105 cm^{-1} attribué à la laissions **C-C** covalente, le pic à 832 cm^{-1} attribué à la liaison **C-Cl**.

Par contre pour le spectre (Cyp-Car)cal +CV ont montré les mêmes caractéristiques que pour le spectre du (Cyp-Car)cal sauf des légères changement son peut citer entre autre le pic situé à 1607 cm^{-1} attribuée la laissions **C=N** du colorant.

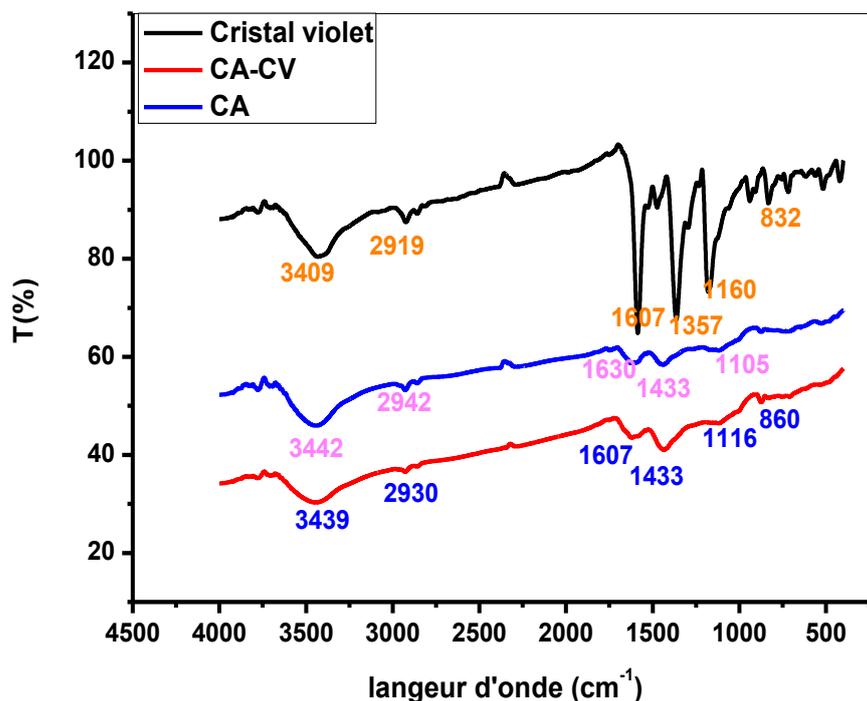


Figure.III.3. Spectres IRTF des échantillons du (Cyp Car)cal avant et après l'adsorption dans le domaine 4500-400 cm^{-1} .

III.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des (Cyp-Car) 0.5M traitée par H_3PO_4 et (Cyp-Car)cal sont données dans la Figure III.4. et la Figure III.5 respectivement

III.4.1 (Cyp-Car) 0.5M :

Les images de la microscopie électronique à balayage des (Cyp-Car) 0.5M traité par H_3PO_4 montre des fissures joignant les particules fines des biosorbants. Une multitude de cavités apparait à la surface. On peut remarquer la rugosité de surface qui laisse penser à une structure poreuse à la surface des poudres traitées avec H_3PO_4 .

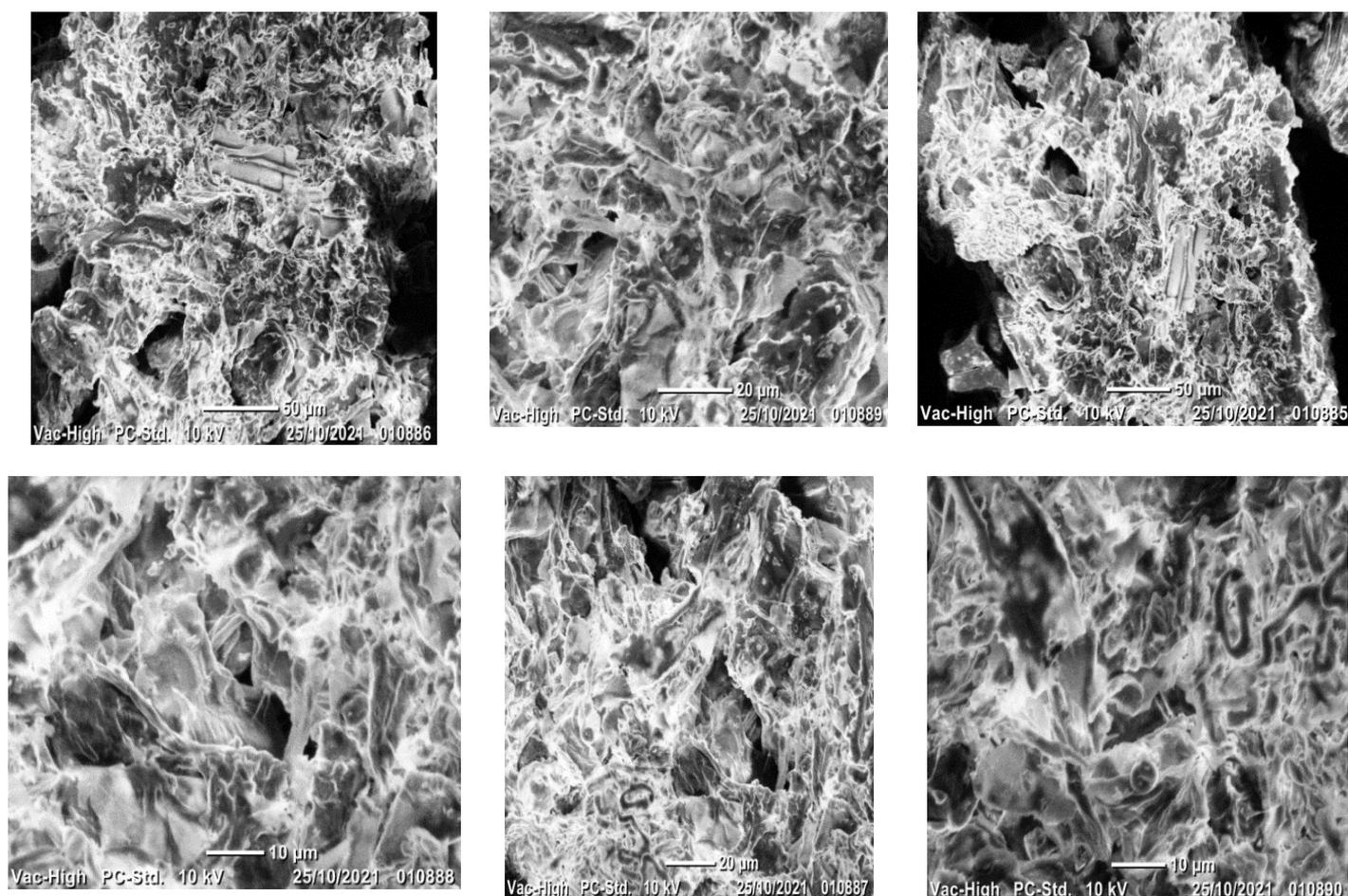


Figure III.4: Image MEB du (Cyp-Car)0.5M

III.4.3 (Cyp-Car)cal :

de nombreux pores de différentes tailles ont clairement été observés à la surface du (Cyp-Car)cal . Les pores bien développés du (Cyp-Car)cal ont non seulement augmenté la surface spécifique du matériau, mais peuvent également faciliter la diffusion d'un grand nombre de molécules de colorant dans la structure des pores, ce qui offrira une bonne capacité d'adsorption.

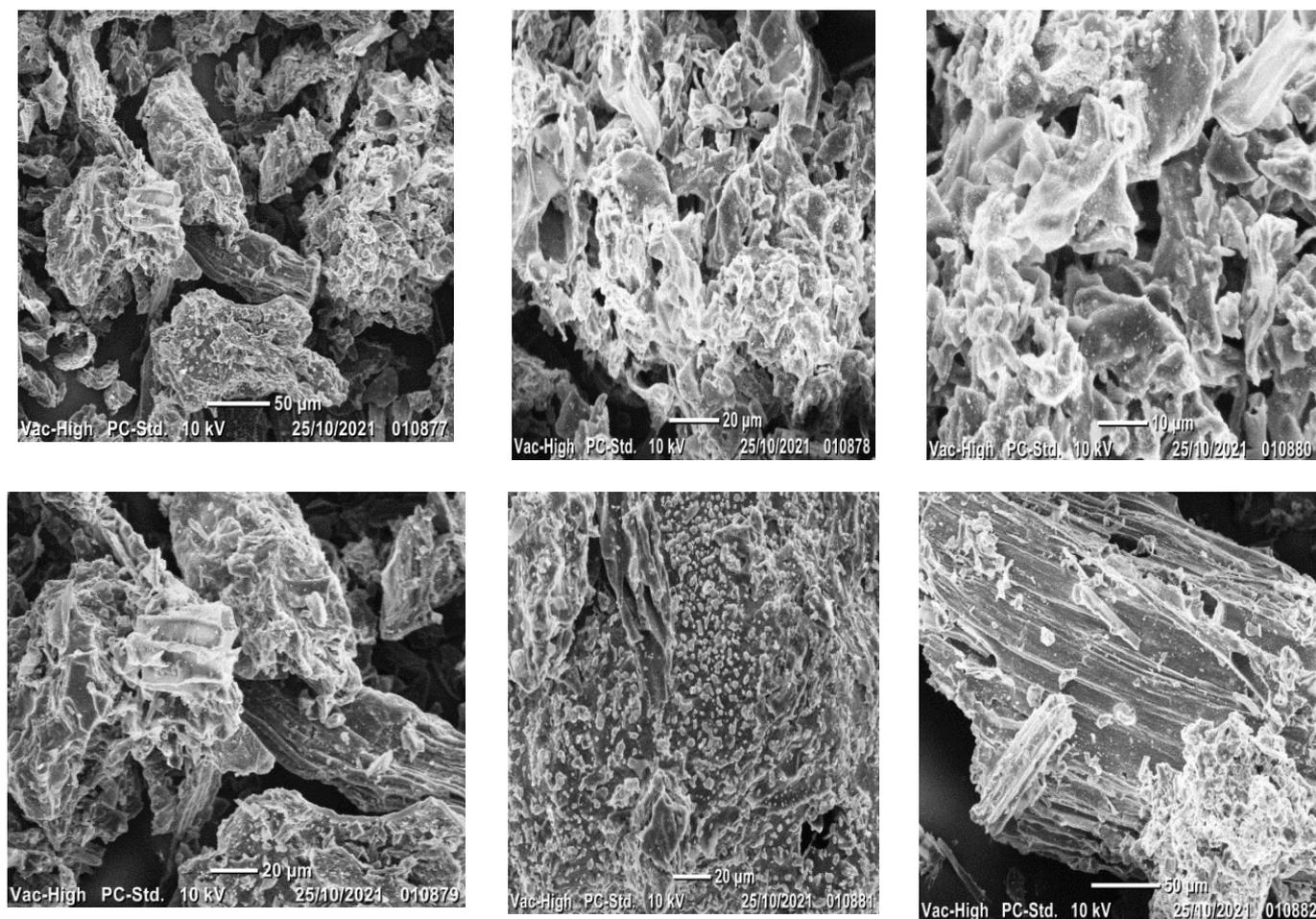
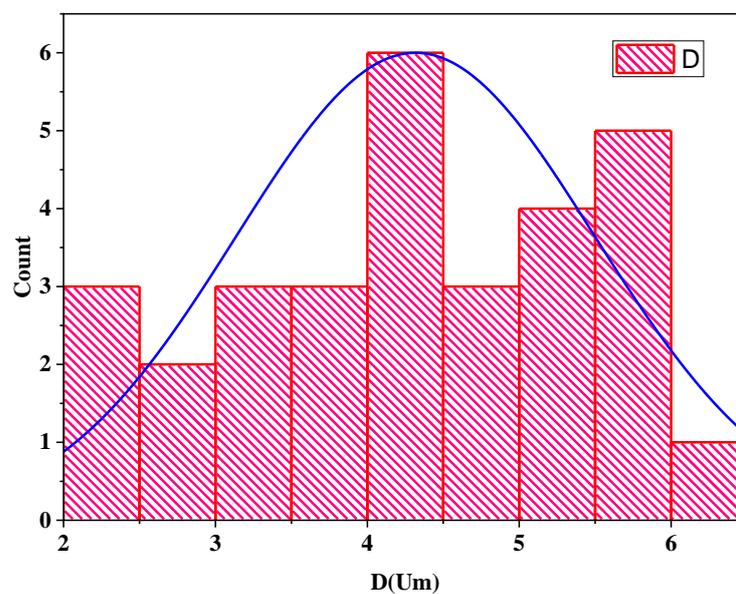


Figure III.5: Image MEB du (Cyp-Car)cal.



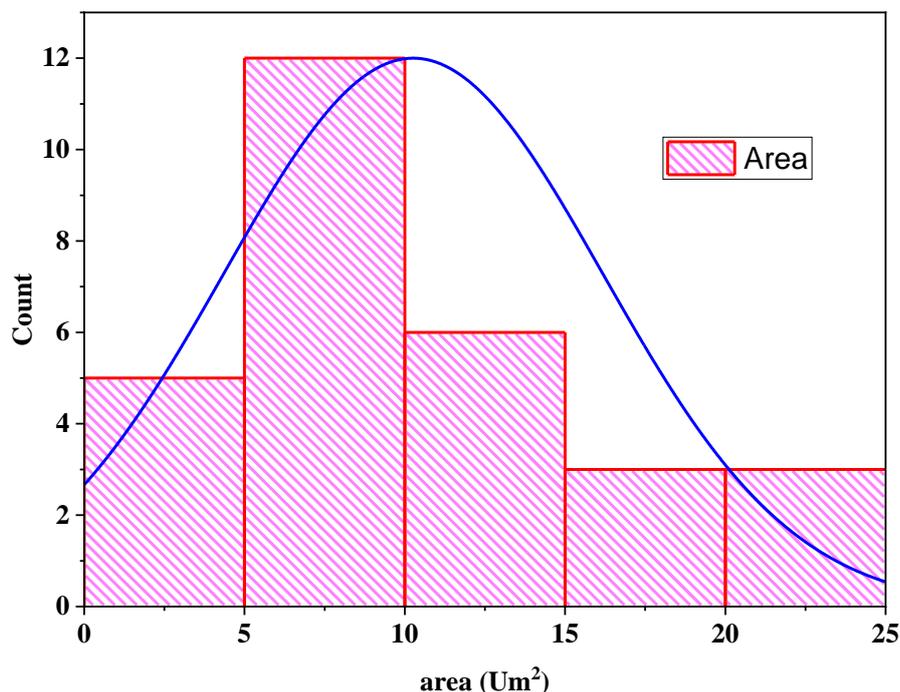


Figure III.6. La taille des particules et la distribution des particules.(cyp-car) cal

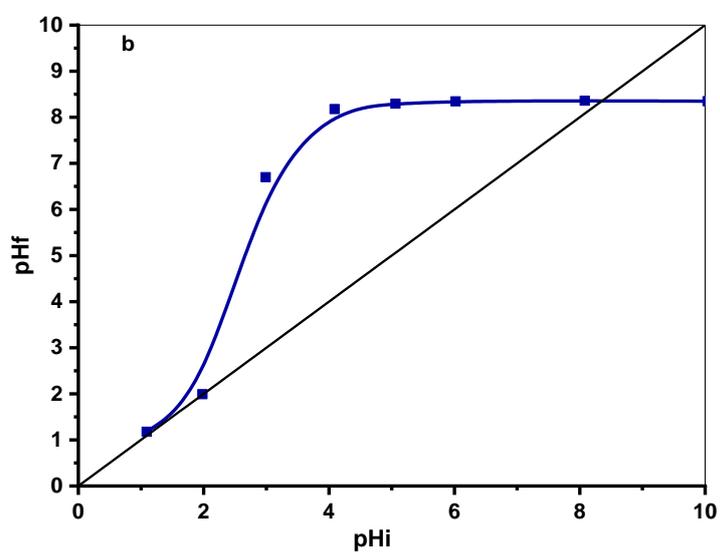
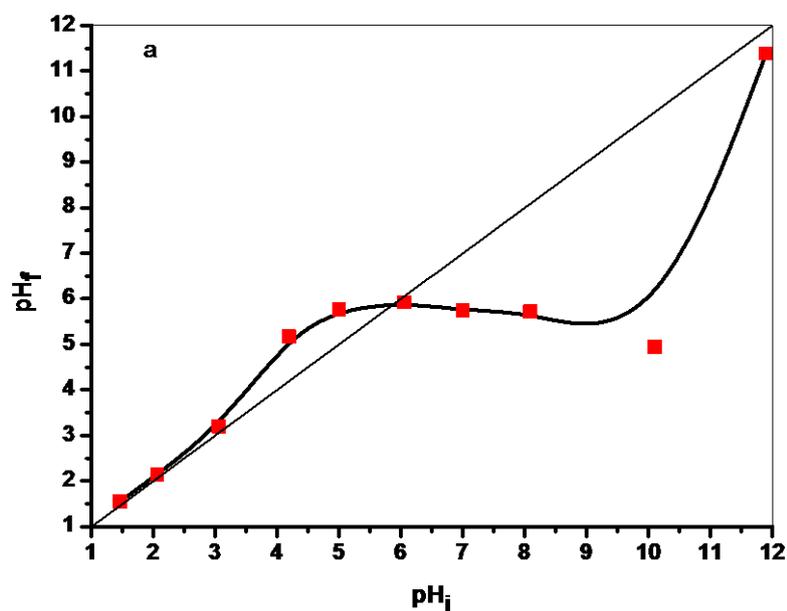
III.5. Détermination des fonctions de surface et détermination de la teneur en humidité en cendre, la densité apparente et la porosité :

Le tableau (III-1) présente quelques caractéristiques physiques des différents supports utilisés qui sont les Cyp-Car brutes ; (Cyp-Car) traitée (Cyp-Car) 0.5M; et calcinées (Cyp-Car)cal). D'après le tableau ci-dessous, les Cyp-Car à l'état brut présente un taux d'humidité (11.52 %), ainsi qu'un taux de porosité ϵ (80%). Il peut être constaté que le traitement et par calcination a fait diminuer les taux d'humidité et les pourcentages la teneur en cendre (%) de 7.25 à 3.267% et de 97.43 à 85% respectivement et fait diminuer les taux la porosité ϵ (%) de 87% à 80% pour les (Cyp-Car) traitée et calcinées respectivement.

Pour les Cyp-Car, le traitement avec l'acide sulfurique a provoqué une augmentation des groupements carboxyles, ce qui a causé une augmentation de l'acidité de la surface. La calcination a induit une diminution de la teneur en fonctions phénols, provoquant une légère diminution des fonctions lactones, d'où une augmentation de la teneur en groupement basiques de la surface de 0.01 à 0.04 (éq g/g).

III.6. Détermination du point isoélectrique

Le point de charge nulle est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels. Les valeurs de pH_{PZC} pour chaque échantillon des matériaux (Cyp-Car);(Cyp-Car)0.5M et (Cyp-Car)cal sont illustrées par la Figure III.7 .



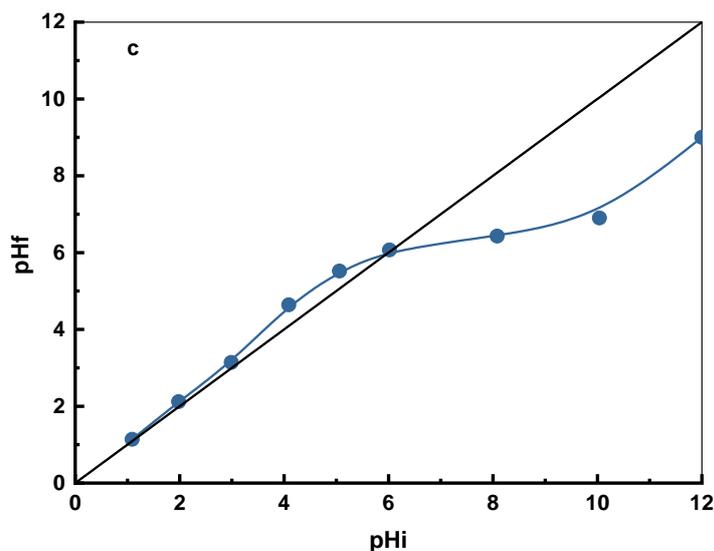
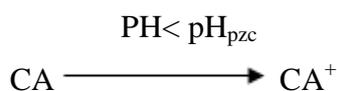


Figure III.7. pH_{pzc} des matériaux: (Cyp-Car) (a), (Cyp-Car)cal (b) et (Cyp-Car)0.5M.(c)

la valeur du point isoélectrique est donnée par l'intersection de la première bissectrice et la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$.

Les pH_{pzc} pour ces adsorbants sont 6.2, 6.02, 8.35 pour les Cyp-Car brutes ; (Cyp-Car) traitée (Cyp-Car)0.5M; et calcinées (Cyp-Car)cal), respectivement.

-Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc}, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺. Les adsorbants dans ce domaine de pH sont plus attracteurs de composés chargés négativement.



-Si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surfaces des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution. Les adsorbants dans ce domaine de pH sont plus attracteurs de composés chargés positivement.

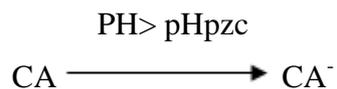


Tableau III-2: Les différentes caractérisations du matériaux Cyp-Car.

Caractéristiques	(Cyp-Car)	(Cyp-Car) 0.5M	(Cyp-Car) cal
pH _{pzc}	6.2	6.02	8.35
la teneur en humidité (%)	11.52	7.25	3.26735
la teneur en cendre (%)	-	97.43	85
Masse volumique (g/ml)	0.2187	0.025	0.037769
la porosité ϵ (%)	80	87	80
pH	6.3	6.21	9.64
Acidité (éq g/g)	0.012	0.03	0.023
Basicité (éq g/g)	0.04	0.01	0.041

Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH d'équilibre

Le tableau (III.2) montre que les valeurs du pH_{pzc} sont du même ordre de grandeur que les pH pour les supports à l'état brut et après traitement chimique et physique. Les (Cyp-Car) ont une surface de caractère acide qui a augmenté avec le traitement acide subi où le pH_{pzc} a diminué de 6.2 à 6.02. Contrairement, la calcination change carrément le caractère de surface en basique avec une valeur de pH de 8.35. Ces résultats rejoignent les constatations précédentes relatives à l'analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.

Conclusion

A travers ces résultats, il apparaît que les propriétés des (Cyp-Car) sont sensiblement affectées par les modifications apportées à ce matériau.

- parmi les résultats les plus marquants concernent notamment le renforcement des groupements fonctionnels carboxyles et lactones en traitant ces (Cyp-Car) chimiquement par l'acide sulfurique, parallèlement à l'élimination des groupements phénols (OH) et la création des fonctions basiques. En même temps, il y a un faible changement des groupements fonctionnels dans le cas de la calcination.

- les résultats montrent une réduction des fonctions carboxyles et surtout les fonctions lactones, chose qui fait augmenter le caractère basique de la surface en activant ces derniers thermiquement. Les valeurs de pH d'équilibre et pH_{pzc} , sont des arguments pour ces résultats.

IV.1 :Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'élimination du colorant Crystal Violet (CV) par la technique de l'adsorption en discontinu sur des matériaux modifiés à partir de la biomasse. Nous présentons en premier lieu, les résultats relatifs à l'adsorption du CV sur le mélange d'adsorbants à savoir: (Cyp-Car) et (Cyp-Car) 0.5M.

IV.2. Etude de l'élimination du Cristal Violet par (Cyp-Car);

IV.2 .1. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption de CV sur les Cyp-Car a été étudiée afin de mieux comprendre le processus d'adsorption (Figure VI.1) Pour les Cyp-Car, et dans le domaine de mesure étudié, il a été trouvé que la capacité d'adsorption était maximale à pH = 6

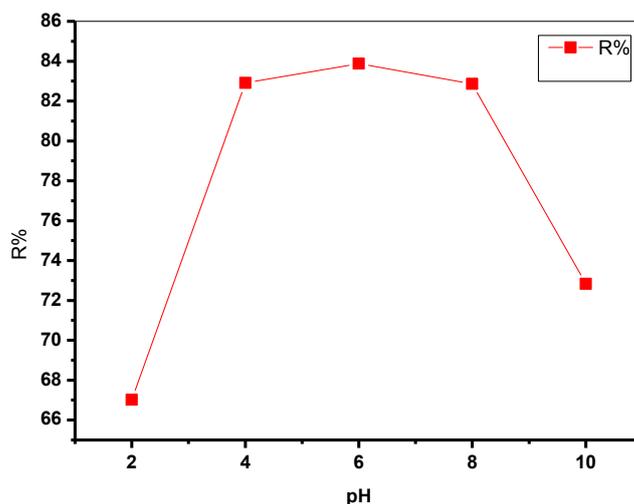


Figure IV-1 : effet du pH sur l'adsorption du CV

Lorsque le pH de la solution augmente de 2 à 10, la quantité adsorbée de CV augmente de 40 à 120 mg/g pour l'échantillon. L'un des paramètres régissant l'adsorption est le point de charge nulle (PZC) de la surface de Cyp-Car. On a trouvé que le pH_{pzc} des Cyp-Car étudiées était de 6,2.

La surface des Cyp-Car garde une charge négative à des valeurs de pH relativement élevées (pH > pH_{pzc}) induisant l'adsorption des molécules CV chargées positivement. Avec la diminution de la valeur de pH de la solution, la charge de surface de Cyp-Car est inversée de négative à positive. Ainsi, il s'établit une répulsion électrostatique entre les particules Cyp-

Car et CV puisque celles-ci possèdent une charge positive sur toute la plage de pH, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption (*Monash et al ;2009*) . Les même résultats ont été signalés en littérature. *Ramakrishnan et al ;2009*.

IV.2 .2. Cinétique d'adsorption (temps de contact)

Les cinétiques d'adsorption du cristal violet sur la Cyp-Car à une température de 25°C et à différentes concentrations initiales varient de 50, 100 et 150mg/L.

L'effet du temps de contact de l'adsorption du CV sur la Cyp-Car brute à différents concentrations indique généralement deux partie, le premier partie ou le matériau est très actif, la majorité des ions CV sont fixés sur la surface de la Cyp-Car et le deuxième partie correspond à l'équilibre et la saturation de tous les sites du solide. les temps d'équilibre sont très rapides et sont proches de 60 min, Pour les concentrations de 50,100 et 150 mg/L. Des cinétiques rapides ont été signalées par plusieurs auteurs en littérature concernant l'adsorption de cristal violet (*Saeed A et al 2010*).

IV-2-3 Effet de la force ionique sur l'adsorption

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Ainsi, des expériences ont été effectuées dans le but de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus d'adsorption de colorant sur le Cyp-Car brute.

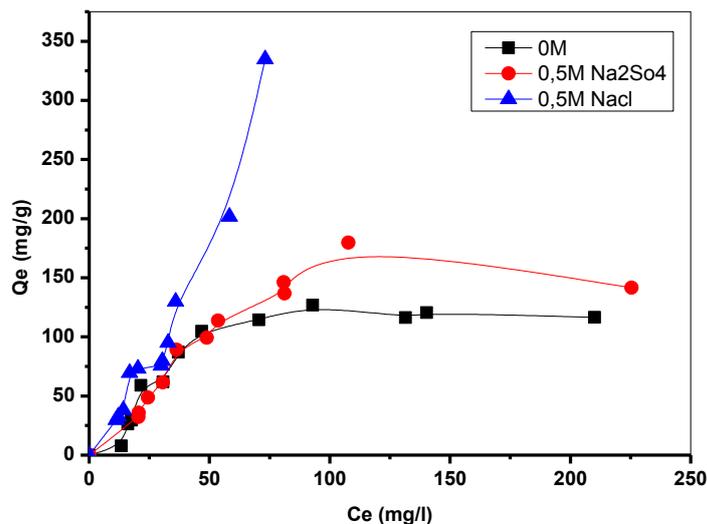


Figure IV-2: Effet de la force ionique sur l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car).

IV-2-4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de CV sur les Cyp-Car brute à pH =6 sont présentées sur la Figure IV.3 (Figure IV.3) indiquent une isotherme de type L selon la classification de Giles (*Giles et al., 1974*). Généralement, les isothermes de type L sont le résultat d'une adsorption monocouche sur la surface des Cyp-Car brute suggérant à la fois des sites d'adsorption isoénergétiques et l'absence d'interactions latérales entre des molécules adsorbées.

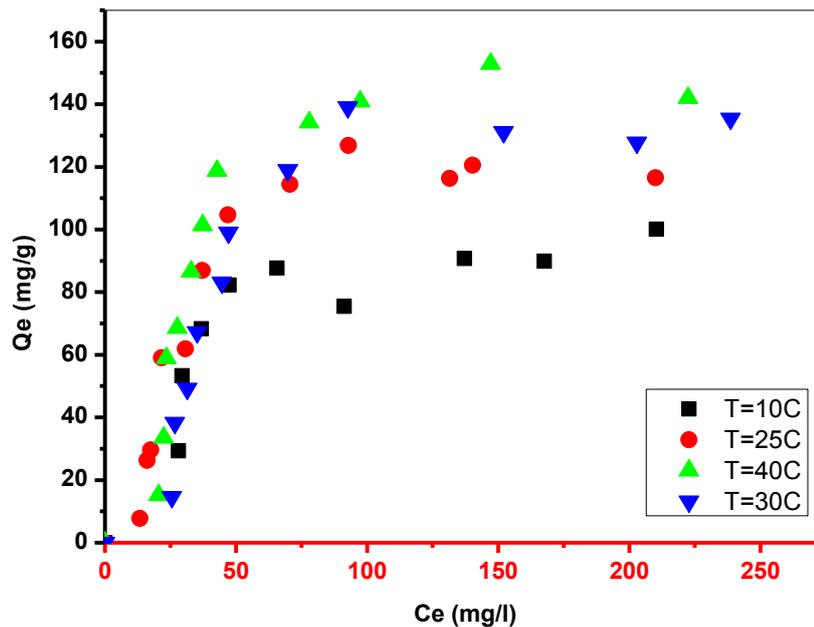


Figure IV-3: Isotherme d'adsorption du CV sur Cyp-Car brute ($m = 20$ mg, $V = 20$ ml, $V_{agit} = 250$ tr /mn)

Avec Q_e qui représente la quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), C_e est la concentration en CV à l'équilibre (mg/L), Q_m (mg/g) est la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant pour former une monocouche à la surface de l'adsorbant, elle est encore appelée capacité maximum d'adsorption.

IV.3. Etude de l'élimination du Cristal Violet par (Cyp-Car) 0.5 M

IV.3 .1. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

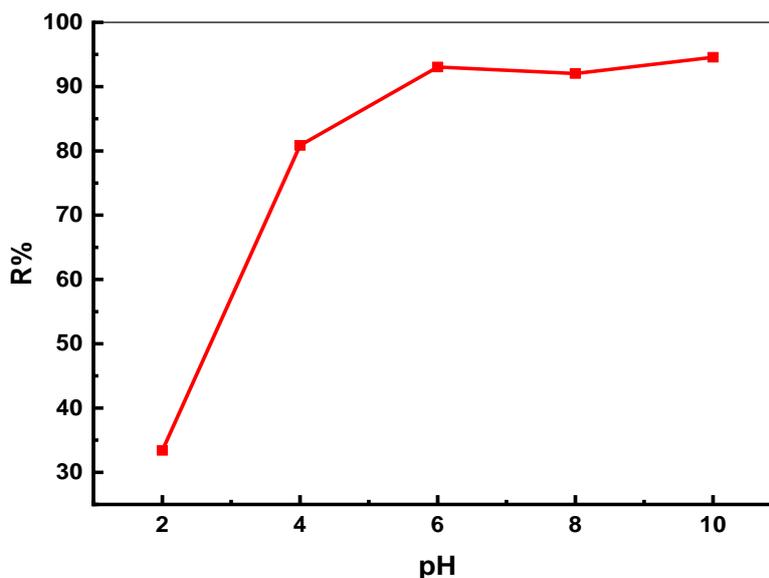


Figure IV-4 : effet du pH sur l'adsorption du CV

A partir des résultats illustrés par la **Figure IV-4** on constate une augmentation de la capacité d'adsorption en fonction du pH jusqu'à la stabilisation autour pH=6, cela peut être expliqué par la faible interaction des ions du CV avec les sites de l'adsorbant qui sont chargés positivement pour des pH inférieur à pH_{pzc} (6) et entourés par les ions H^+ . Par contre a pH élevé, la concentration en H^+ diminue et la surface de l'adsorbant est chargé négativement ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface (*Bouguettoucha, et al, 2014*).

Nous remarquons également que l'adsorption de CV est plus favorable en milieu naturel (pH =6.22), Par la suite, les expériences seront réalisées à pH optimal du colorant = 6.

IV -3-2 Cinétique d'adsorption (temps de contact)

L'étude de la cinétique d'adsorption du Cristal violet sur le (Cyp-Car) 0.5M nous permet d'examiner l'influence du temps sur l'équilibre d'adsorption. L'étude de la cinétique permet aussi de connaître la constante de vitesse de la réaction, et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

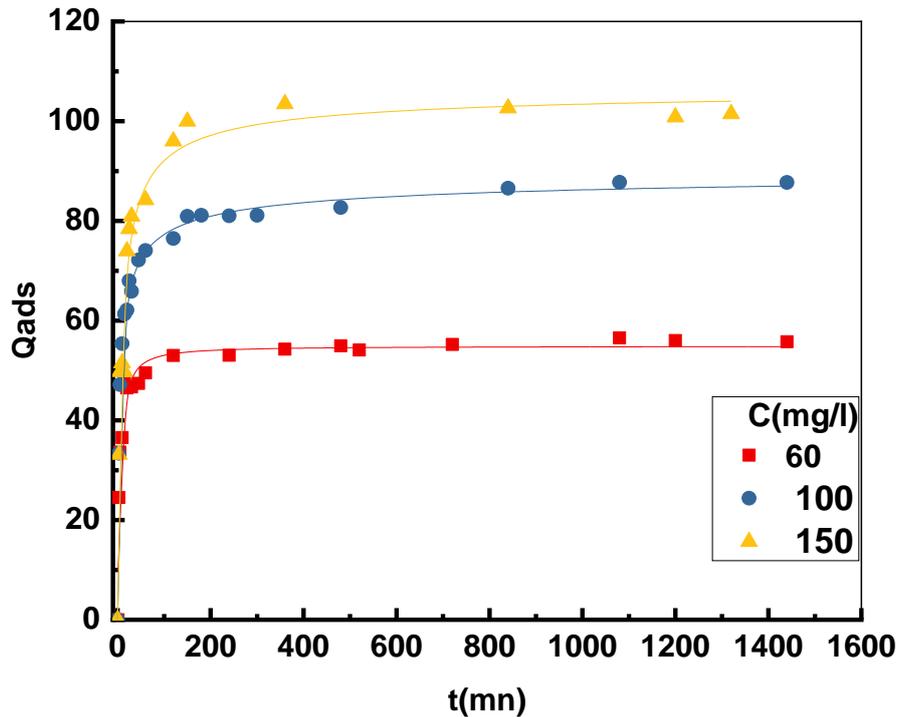


Figure IV-5: Effet de concentration initial.

La **Figure (IV-5)**, représente la cinétique d'adsorption de Cristal violet sur (Cyp-Car) 0.5 M pour un pH naturel (pH égale à 6). D'après cette Figure, on remarque que les premières molécules de Cristal violet sont adsorbées au bout de trois minutes et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à l'équilibre d'adsorption entre 120 et 150 minutes pour différents concentrations. La vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps jusqu'à l'équilibre.

La quantité maximum adsorbée pour le $pH = 6$ est de 55, 87, 107 (mg/g) respectivement pour des concentrations de 60, 100 et 150) (mg/L).

IV-3-3- mécanisme d'adsorption

D'après la **Figure VI-5**, on remarque qu'il y a trois étapes différentes de mécanisme d'adsorption:

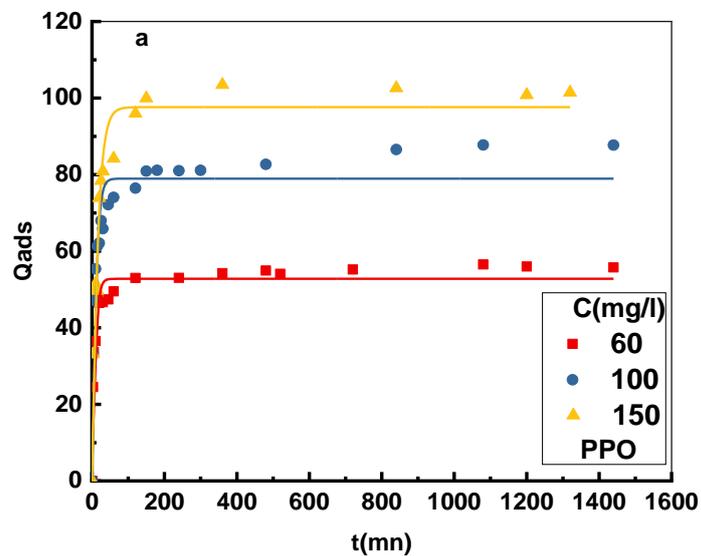
- Diffusion externe du réactif à travers la couche limite située au voisinage du grain.
- Diffusion interne du réactif (diffusion intra particule) dans la structure poreuse du solide
- Adsorption physique ou chimique du réactif (adsorbat) sur un site actif de la surface de l'adsorbant (*Yahiaoui, 2015*).

La cinétique d'adsorption peut nous fournir plusieurs informations concernant le mécanisme d'adsorption. La littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant.

IV-3-4- Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour connaître le mécanisme de l'adsorption nous avons adopté trois modèles non linéaires de cinétique :

- Modèle de pseudo-premier-ordre.(PPO)
- Modèle de pseudo-second-ordre.(PSO)
- Modèle $n^{\text{ième}}$ ordre.(PNO)



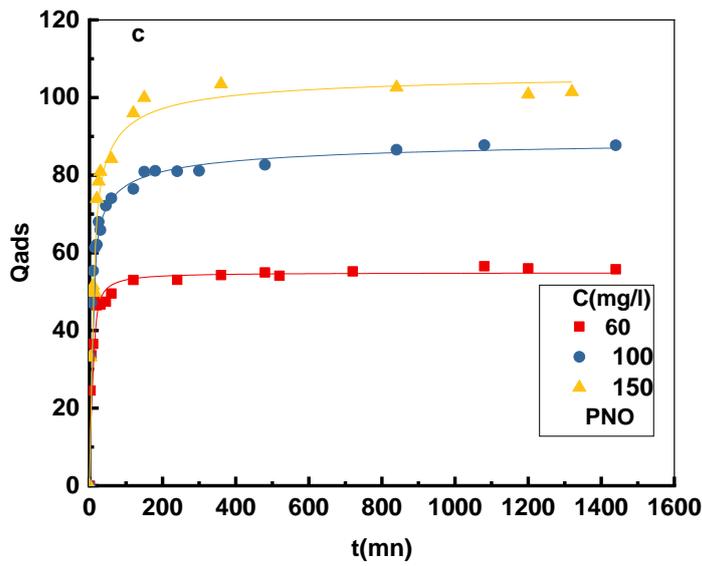
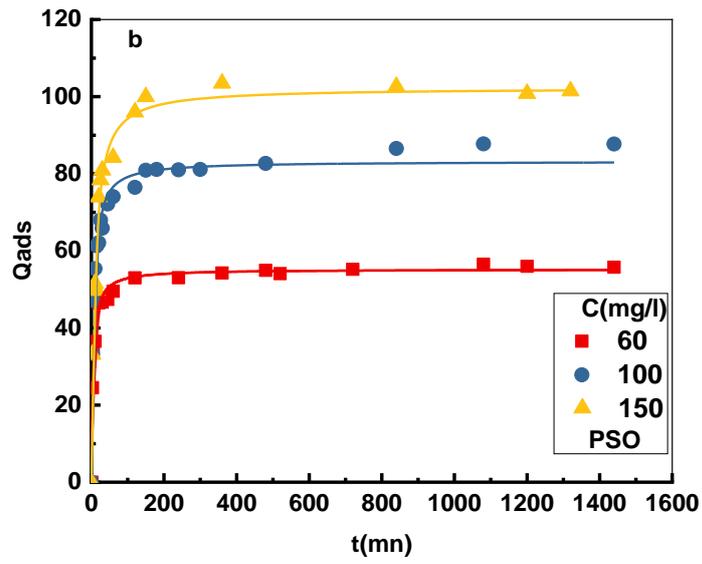


Figure IV-6: Représentation graphique de la modélisation non linéaire de la cinétique du CV sur le (Cyp-Car) 0.5M, (a) PPO, (b) PSO (c)PNO

Tableau IV-1: résultats des modèles de pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre et $n^{\text{ième}}$ ordre fit non linéaire de cinétique d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M.

Modèle	Paramètre	C (mg/l)		
		60	100	150
	Q_{exp} (mg/g)	55	87	107
PPO	Q_e	52,78	78,94	97,61
	K_1 (min^{-1})	0,15	0,12	0,07
	R^2	0,919	0,899	0,910
PSO	Q_e	55,20	83,20	102,26
	K_2 (g/mg/min)	0,004	0,002	0,001
	R^2	0,947	0,978	0,959
PNO	Q_e	54,87	91,48	107,34
	K_n (min^{-1}) (mg/g) $^{1-n}$	0,006	9,33E-06	6,01E-05
	n	1,88	3,30	2,67
	R^2	0,944	0,994	0,961

IV-3-5- Interprétations des résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption

A partir des résultats des **tableaux IV-1**, nous remarquons que le modèle qui présente un coefficient de corrélation le plus élevé est celui du modèle de $n^{\text{ième}}$ ordre avec un coefficient de corrélation qui varie entre **0,944 et 0,996** et ce pour toutes les concentrations utilisées, Nous remarquons que les valeurs des quantités adsorbées (Q_e) calculées par le modèle de $n^{\text{ième}}$ sont très proches de celles déterminées expérimentalement on peut en déduire donc que le modèle de $n^{\text{ième}}$ ordre est le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption.

L'ordre de la réaction d'adsorption (n) a été trouvé 1.88, 3.30 et 2.67 respectivement pour les concentrations 60, 100,150 (mg/L).

La constant de vitesse d'adsorption (k_1 , k_2 , k_n) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente, ce qui indique que la vitesse d'adsorption diminue à des concentrations

plus élevées. Ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant, pour les faibles concentrations.

IV-3-6 L'effet de la force ionique sur l'adsorption

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques. L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique. Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, Donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique de deux sels modèles NaCl, Na₂SO₄.

On remarque une grande diminution de la quantité adsorbé dans le cas d'existence de NaCl, pour une concentration des sels égale à (0,5M), la quantité adsorbé diminue de 117 mg/g jusqu'à 73 mg/g, soit un taux de 37.7%. Cette diminution de l'adsorption du CV est due essentiellement à une compétitivité d'adsorption des ions de chlorure de sodium avec ceux du colorant.

En présence de Na₂SO₄, l'adsorption de CV passe de 117 mg/g à 216 mg/g, on remarque que l'adsorption est presque le double. L'addition de ce sel favorise le processus de rapprochement-association des particules de Cyp-Car (0.5M), donc la formation d'une porosité nouvelle et de site de surface nouveaux où les molécules et agrégats de colorant seraient piégés. (*Cione et al .,2000*)

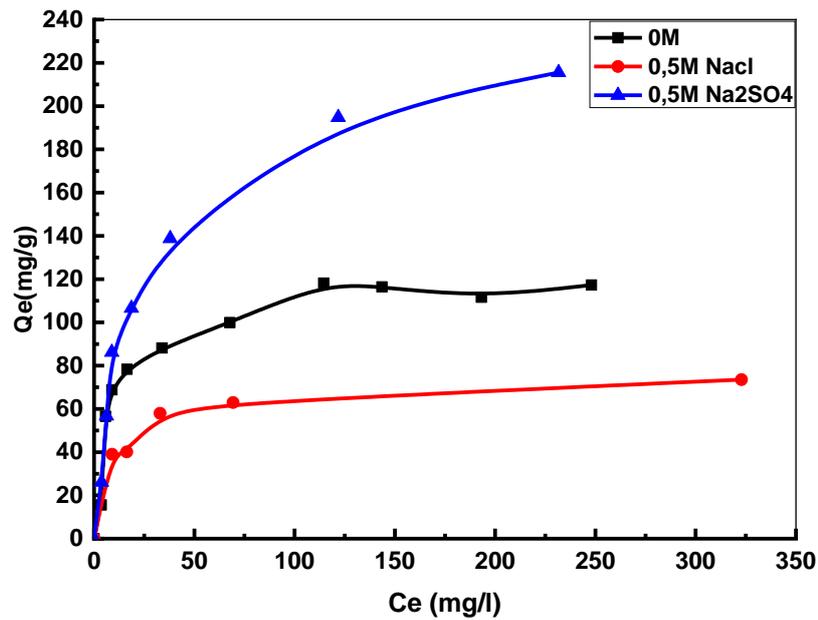


Figure IV-7: Effet de la force ionique sur l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M

IV-3-7 Effet de l'acide humique sur l'adsorption

Les substances humiques sont constituées d'un mélange complexe de composés organiques. Ce sont des macromolécules dont les masses moléculaires peuvent atteindre 100 000 g/mol. (*Stevenson and Cole, 1999*).

Plusieurs modèles ont été proposés. Le plus connu est celui proposé par Stevenson, (1982), représentant l'AH (acide humique) comme une macromolécule.

En présence de l'acide humique, l'adsorption de CV passe de 117 mg/g à 176 mg/g, donc une augmentation de 33.53% de la quantité adsorbé. Donc en présence de l'acide humique l'adsorption est favorable.

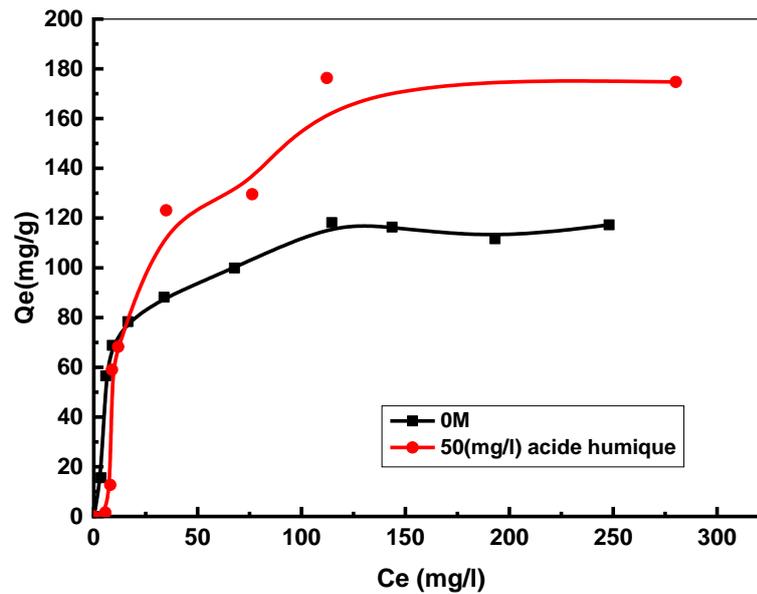


Figure IV-8: Effet de l'acide humique sur l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M.

IV-3-8 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Elles sont très utiles pour comprendre le mécanisme d'adsorption. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

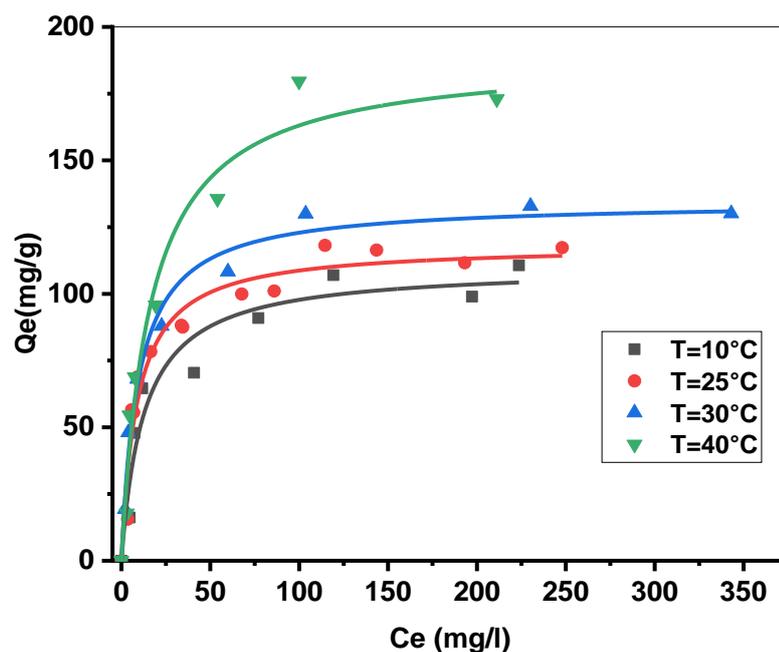


Figure IV-9: isotherme d'adsorption du CV sur Cyp-Car traité par H_3PO_4 ($m=50$ mg/l, $V=50$ ml, $V_{agit}=250$ tr /mn)

Dans cette étude, les isothermes d'adsorption du CV mesurées à différentes températures (10, 25, 30, 40 °C) et dans une gamme de concentrations initiales (30–500 mg/L), ils sont représentés sur la **Figure IV-9**. Selon la classification de l'IUPAC, l'allure de nos isothermes sont de type-I. Ces isothermes décrivent une attraction forte entre l'adsorbé et l'adsorbant. Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale augmente jusqu'à la saturation des sites d'adsorption.

Expérimentalement, nous avons obtenu les quantités adsorbées suivantes : 110.34 (mg/g), 117.91 (mg/g), 132.92 (mg/g), 180.14 (mg/g), respectivement pour des températures (10, 25, 30, 40 °C).

IV-3-9- Effet de température sur l'adsorption du CV sur (Cyp-Car)0.5M

Divers effluents de textiles sont produits relativement à haute température, la température peut être un élément important pour les applications réelles de l'adsorbant, la température est un indicateur de la nature d'adsorption s'il s'agit d'un procédé exothermique ou endothermique.

La **Figure (IV-9)**, montre que la quantité adsorbée de CV sur Cyp-Car .5 M augmente avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui indique que le processus est

endothermique, cela peut être dû à l'augmentation de la mobilité des molécules du colorant et de l'augmentation du nombre des sites actifs avec l'augmentation de la température.

D'autre terme, un nombre croissant des molécules peuvent également obtenir une énergie suffisamment pour subir une interaction avec les sites actifs à la surface, l'augmentation de température peut produire un effet de gonflement interne au sein de la structure de (Cyp-Car) 0.5M qui permet aux gros molécules de colorant à pénétrer plus loin.

IV-3-10- Les paramètres thermodynamiques

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations II.4 et II.5:

A partir du graphe $\ln(\rho^*q_e/c_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-\Delta H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$.

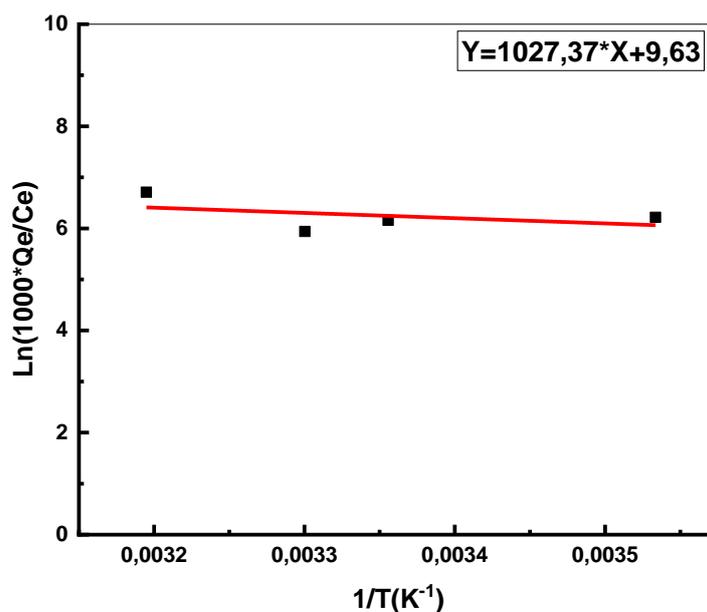


Figure IV-10: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le CV sur (Cyp-Car)0.5M

Tableau IV-2: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M

Paramétrées thermodynamiques	Température (K)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)
Mélange	283			-14.11
binaire	298	8541.55	80.06	-15.31
(Cyp-	303			-15.71
Car)0.5M	313			-16.81

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau IV-2**. D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du CV sur (Cyp-Car) 0.5M est spontanée quelque soit la température, le processus d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M est physisorption puisque les valeurs de ΔG° sont inférieure à 20 KJ/mol, (*Bouguetoucha et al, 2017*).

L'enthalpie libre est négative, ce qui confirme la possibilité de la spontanéité. $\Delta H^\circ > 0$ ce qui confirme l'endothermicité du phénomène d'adsorption. ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du CV restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cour de processus d'adsorption.

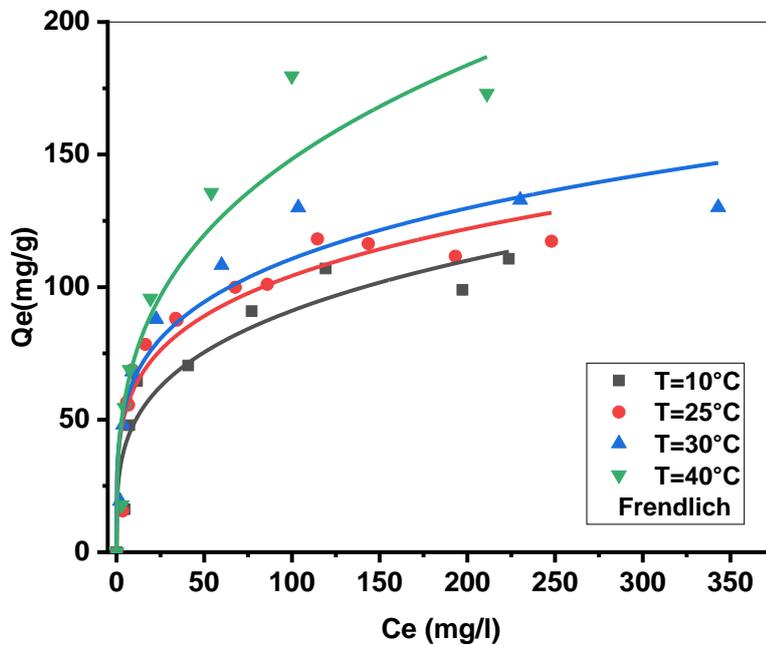
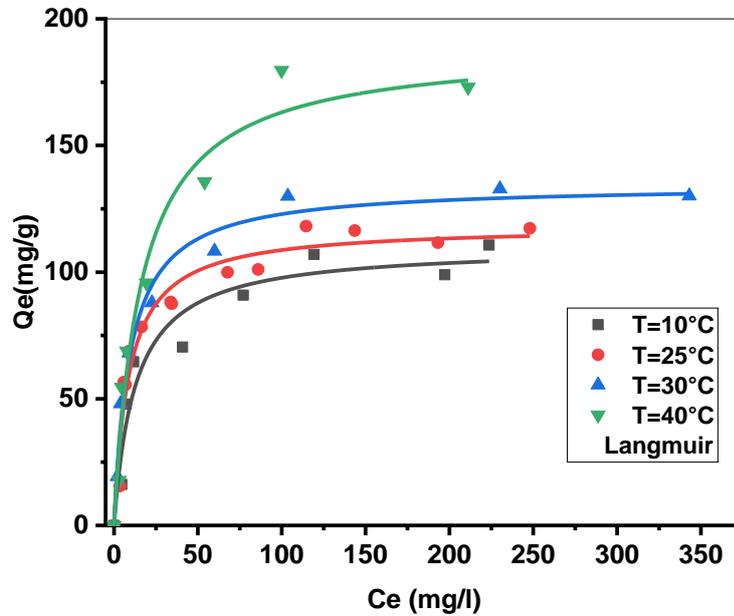
IV-3-11- Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation non linéaire des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Sips. Dans ce travail ces derniers modèles ont été utilisés :

- a) Le modèle de Langmuir.
- b) Le modèle de Freundlich.
- c) Le modèle de Redlich-Peterson.
- d) le modèle de Sips.

Car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent êtres obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$

Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient de détermination R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximale obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement. Les résultats de la modélisation des isothermes sont illustrés dans le **Tableau IV-3**.



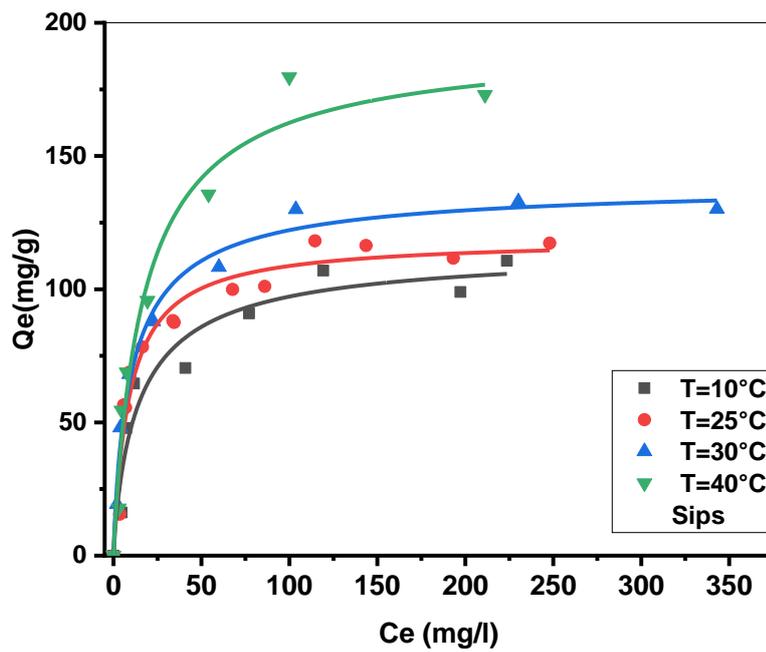
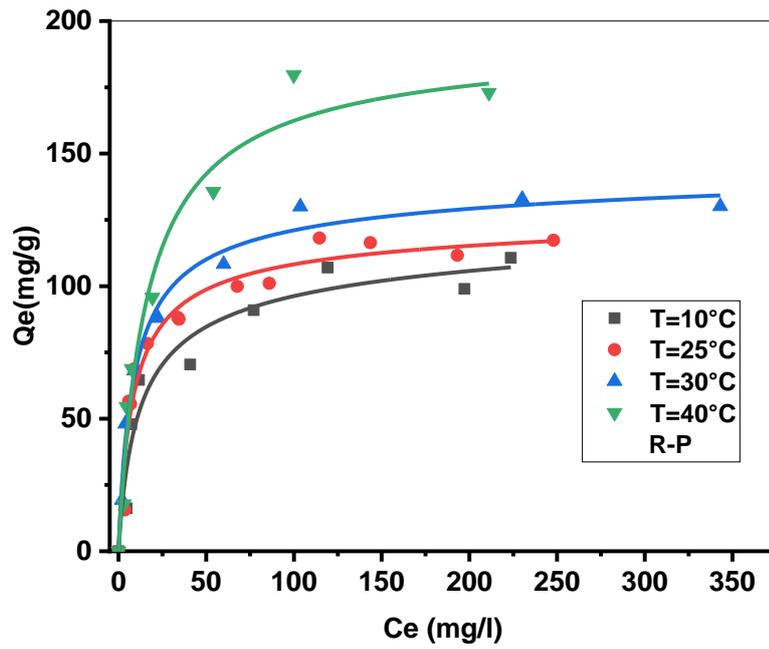


Figure IV-11: Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M,

Tableau IV-3: Résultats des modèles non linéaires de Langmuir et Freundlich et Redlich-Peterson et Sips fit non linéaire de l'isotherme d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M.

Modèle	Paramètre	T°C			
		10	25	30	40
	Q _{exp} (mg/g).	110	118	133	180
Langmuir	Q _m	110.178	118.31	134.50	189.01
	K _L (l/mg)	0.07	0.11	0.10	0.062
	R ²	0.958	0.967	0.982	0.982
Freundlich	K _F	25.98	36.69	38.43	35.67
	n	3.67	4.41	4.35	2.23
	R ²	0.917	0.905	0.923	0.920
Redlich-Peterson	A	10.66	15.30	15.66	12.34
	B	0.14	0.15	0.15	0.07
	g	0.92	0.96	0.95	0.98
	R ²	0.948	0.958	0.988	0.978
Sips	Q _m	115.813	119.040	140.040	193.515
	K _S (l/g)	0.067	0.111	0.093	0.058
	m	0.79	1.08	0.85	0.93
	R ²	0.945	0.956	0.988	0.978

IV-3-12- Discussions des résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption

Après la modélisation des isothermes, et à partir des paramètres et des coefficients de corrélation R^2 des modèles de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Sips, montre que l'équilibre d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M est suivi par l'isotherme de Langmuir $0.95 < R^2 < 0.98$ est suivie par les modèles de Redlich-Peterson et Sips est mieux que Freundlich. Nous remarquons que les valeurs des quantités adsorbées (Q_m) calculées par le modèle de Langmuir sont très proches de celle déterminées expérimentalement (*Chebli D et al, 2015*).

Les valeurs de n_f de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 ($n_f > 2.23$) dans tous les cas montrent que l'adsorption est adsorption physique est favorable, Pour les valeurs de g de modèle de Redlich-Peterson sont proche de 1 ce qui laisse dire que le modèle de Langmuir

décrit mieux les isothermes d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M par rapport au modèle de Freundlich.

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins (*Langmuir, 1918*).

IV-3-13- Conclusion

L'étude de l'adsorption du CV sur le mélange binaire (Cyp-Car)0.5M en fonction des différents paramètres a montré que :

- Le point isoélectrique (**pHpzc**) de mélange binaire (Cyp-Car)0.5M est et de **6.02**
- l'adsorption de CV est plus favorable en milieu naturel (pH =6.22), les expériences ont été réalisées à pH 6
- L'IR de (Cyp-Car)0.5M chargé en CV, contient presque tous les principaux pics caractéristiques des (Cyp-Car)0.5M et CV.
- Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est celui du modèle de **n^{ième}** ordre avec un facteur de corrélation déterminée dans plage (**0,964-0,996**)
- En présence de NaCl, la quantité adsorbé diminue jusqu'à 37.7%. Par contre en présence de Na₂SO₄, l'adsorption de CV, passe de 117 mg/g à 216 mg/g.
- En présence de l'acide humique, l'adsorption de CV, passe de 117 mg/g à 176 mg/g,
- L'équilibre d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M est suivi par l'isotherme de Langmuir **0.95 < R² < 0.98** Redlich-Peterson et Sips.

IV.4. Etude de l'élimination du Cristal Violet par (Cyp-Car) calciné

IV.4.1 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 et métaux présents dans le milieu, 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 du cristal violet sur les matériaux précédemment préparés. L'étude a été menée en réacteur discontinu (système batch).

IV.4.2. Effet du pH de la solution dans le processus d'adsorption

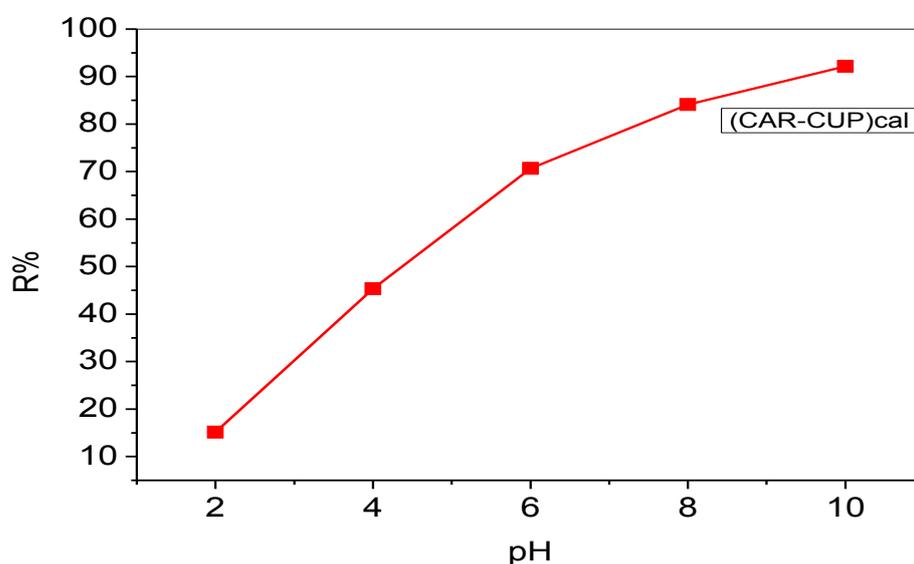


Figure IV-12 : effet du pH sur l'adsorption du CV

Le pH de la solution est un facteur important dans le procédé de l'élimination des colorants des eaux usées. L'effet du pH initial de la solution sur l'élimination de la crystal violet a été étudié à des valeurs de pH allant de 2 à 10 (Figure IV.12). Comme la montre la Figure IV. 12, le pourcentage d'élimination de la couleur a augmenté de 15 % à 99 %, avec une augmentation progressive du pH de la solution de 2 à 10.

IV.4.3.Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption nous renseigne sur la vitesse à laquelle l'adsorbat 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.

Les courbes obtenues **Figure IV.13** 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 acides et les supports étudiés. L'adsorption est très rapide dès les premières minutes et l'équilibre est atteint au bout de 10 et 20 min respectivement pour les faibles et fortes concentrations pour l'acide benzoïque. Pour l'acide salicylique, l'adsorption est un peu plus lente. L'équilibre est atteint au bout de 20 et 30 min 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. Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre sont de 71.62, 61.24, 36.91 (mg/g) pour les concentrations (150, 100, et 50 mg/l) respectivement.

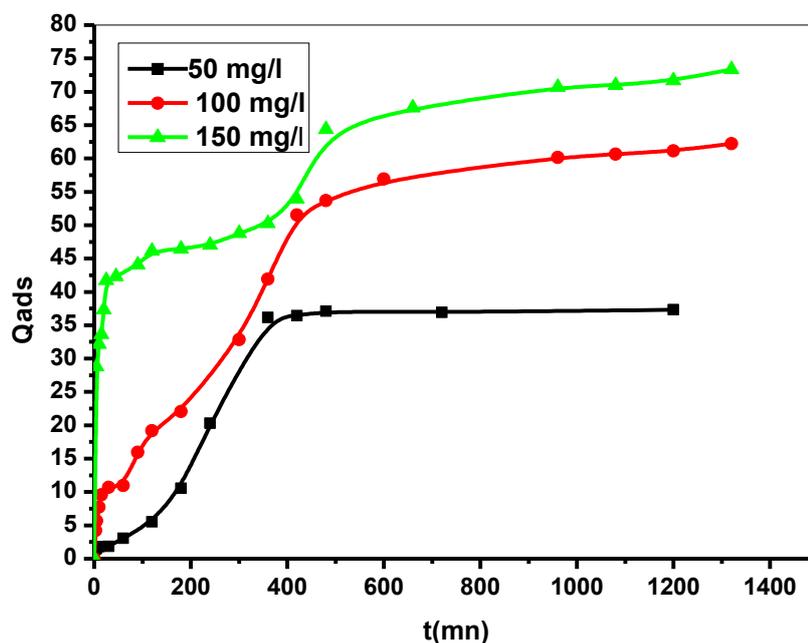


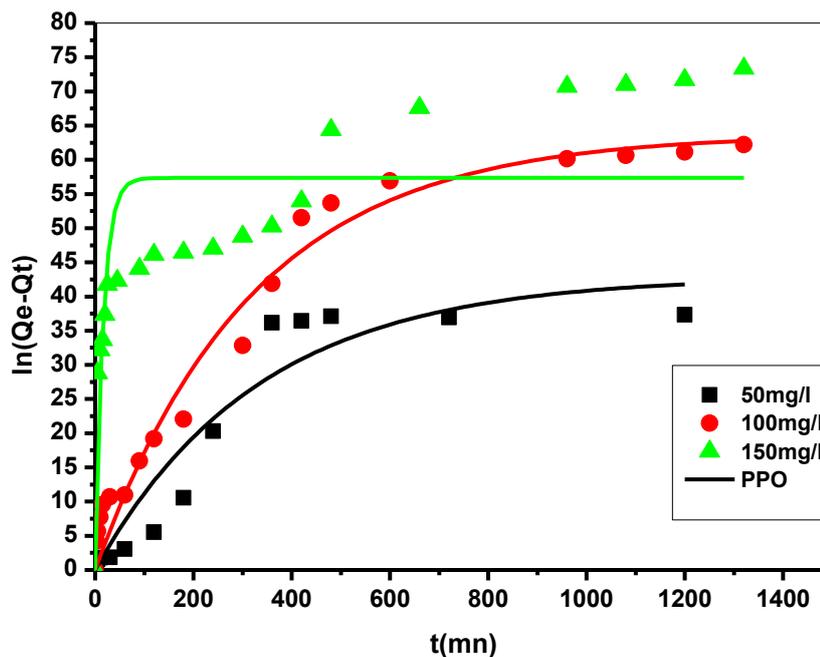
Figure IV 13. Cinétique d'adsorption de CV sur (Cyp-Car)cal.

IV.4.4. Modélisation de la cinétique

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 intraparticulaire.

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 le **Tableau VI** ...Les modèles de cinétique sont donnés sur la **Figure IV 14** pour les modèles cinétiques et la **Figure IV-15** pour le modèle de diffusion intraparticulaire.



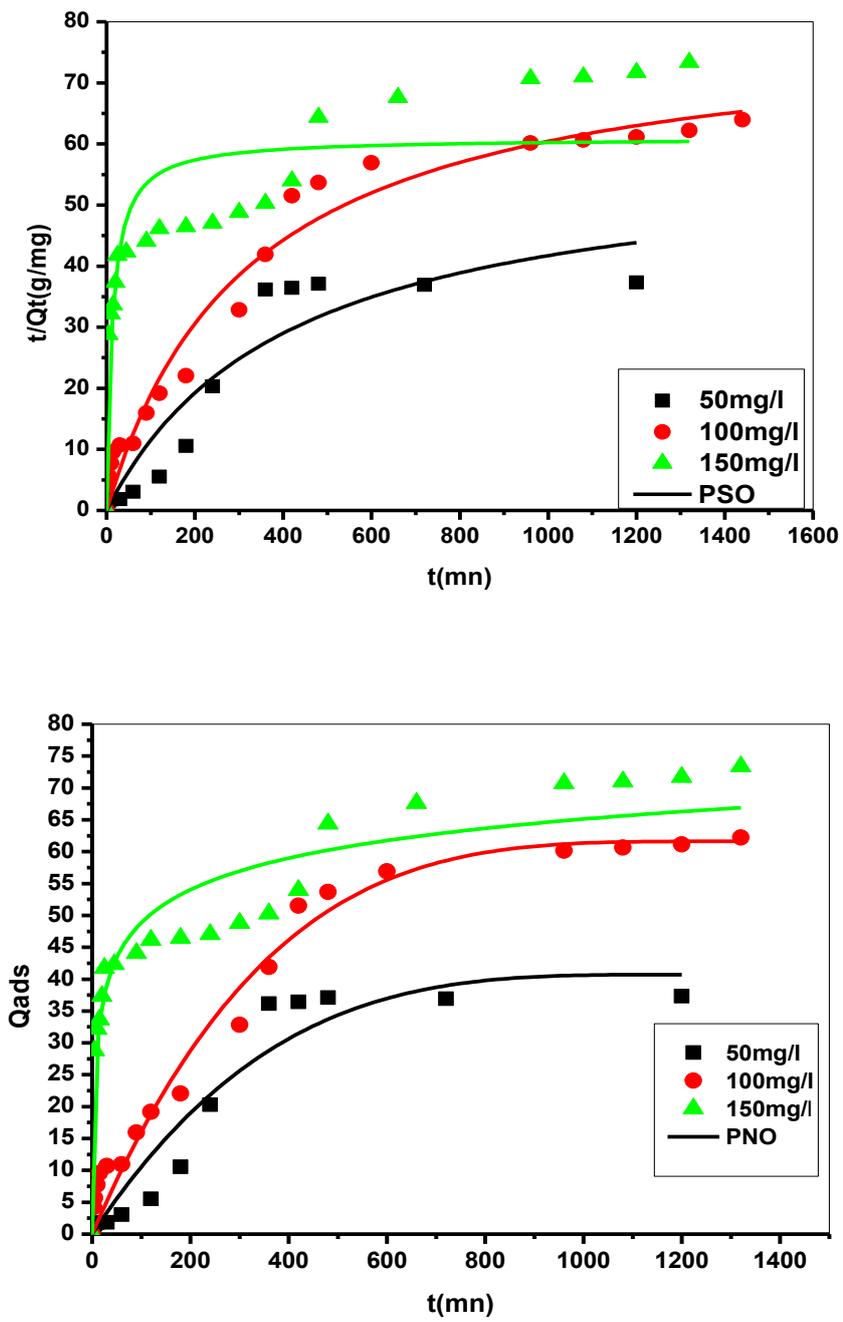


Figure IV 14 Modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption par les trois modèles

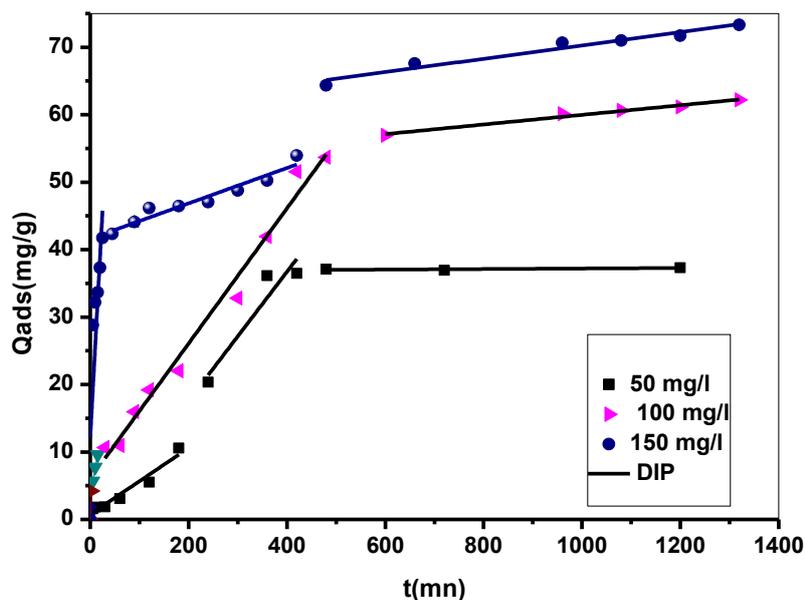


Figure IV.15 Modèle de diffusion intra particulaire non linéaire de la cinétique d'adsorption

Les paramètres cinétiques et les quantités adsorbées maximales théoriques et les coefficients de corrélation R^2 sont illustrés sur le **Tableau IV.4**. Donc le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les valeurs de Q_e et R^2 citées dans le Tableau IV.4. Nous remarquons que les valeurs des quantités adsorbées calculées par le modèle de $N^{\text{ième}}$ ordre sont très proches de celle déterminées expérimentalement, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$. Ceci justifie que la cinétique d'adsorption peut être modélisée par le modèle de $N^{\text{ième}}$ ordre.

Concernant le modèle de diffusion intra particulaire, on remarque qu'il y a trois étapes différentes. La première étape représente la diffusion externe, c'est une étape très rapide, elle se produit lors du premier contact adsorbant-adsorbé. La 2^{ième} étape est relative à la diffusion des molécules dans le solide. Généralement, C'est l'étape la plus longue, la 3^{ième} étape représente l'équilibre d'adsorption là où la réaction aura lieu.

Tableau IV.4.: Résultats des modèles cinétiques d'adsorption du CV sur (Cyp-Car) cal.

Matériau	Modèle	paramètres	C(mg/L)			
			50	100	150	
(Cyp-Car)cal -CV	PPO	Q _e , (mg g ⁻¹)	42.946	63.788	57.346	
		K ₁	0.003	0.003	0.061	
		R ²	0.918	0.972	0.661	
	PSO	Q _e (mg/g)	58.921	79.914	60.977	
		K ₂	4.12 ^{E-5}	3.88 ^{E-5}	0.001	
		R ²	0.898	0.970	0.765	
	PNO	Q _e (mg g ⁻¹)	40.703	61.618	149.451	
		n	0.709	0.740	1.4231	
		kn	0.008	0.008	0.0006	
		R ²	0.927	0.972	0.904	
	Diffusion intraparticulaire					
	1 étape	C	0.739	1.549	36.811	
		K _i	0.049	0.095	0.007	
		R ²	0.931	0.805	0.063	
	2 étape	C	3.743	6.049	52.851	
K _i		0.392	0.100	0.007		
R ²		0.998	0.983	0.971		
3 étape	C	12.112	41.613	60.410		
	K _i	1.346	0.026	0.009		
	R ²	0.648	0.962	0.952		

IV.4.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. 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'adsorbat 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

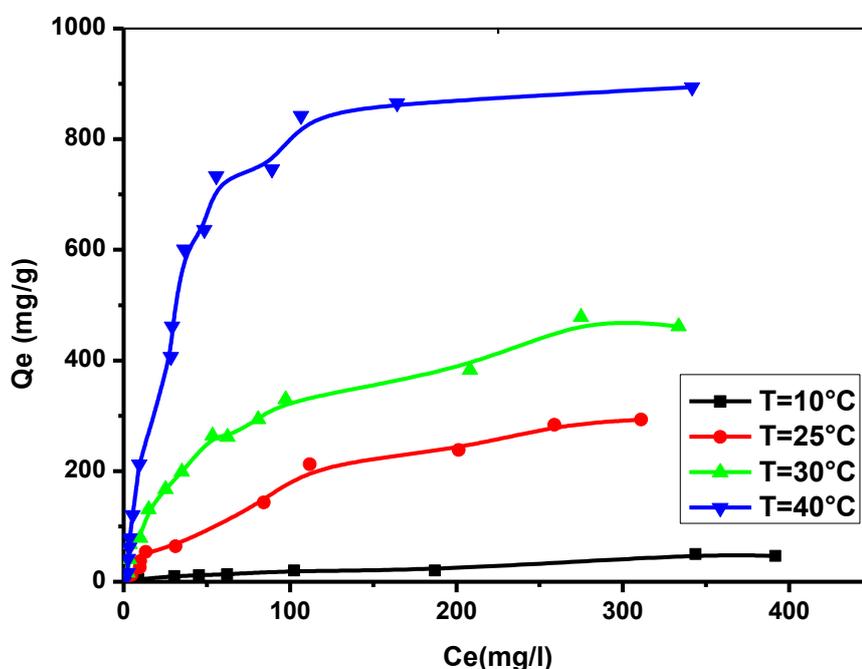


Figure IV 16. Les isothermes d'adsorption méthyle-violet sur le (Cyp-Car)cal. ($V = 20$ ml, $T = 10, 25, 30, 40$ °C, Vit.ag. = 250 tr/min, temps =24 heures)

Dans cette étude, Les isothermes d'adsorption du Cristal violet mesurées à différents température (10, 25, 30, 40 °C) et à différentes concentrations initiales, sont représentées sur la Figure (IV.16) sont de type L suivant la classification de l'U.I.C.P. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents et que l'affinité adsorbat-adsorbant est importante. La forme de l'isotherme est caractérisée par un

long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution (saturation) des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale augmente jusqu'à saturation des sites d'adsorption. Les quantités adsorbées maximales sont 900 mg/g, 465.31 mg/g, 290 mg/g, et 41.84 mg/g respectivement avec les températures 40°C, 30°C, 25°C et 10°C.

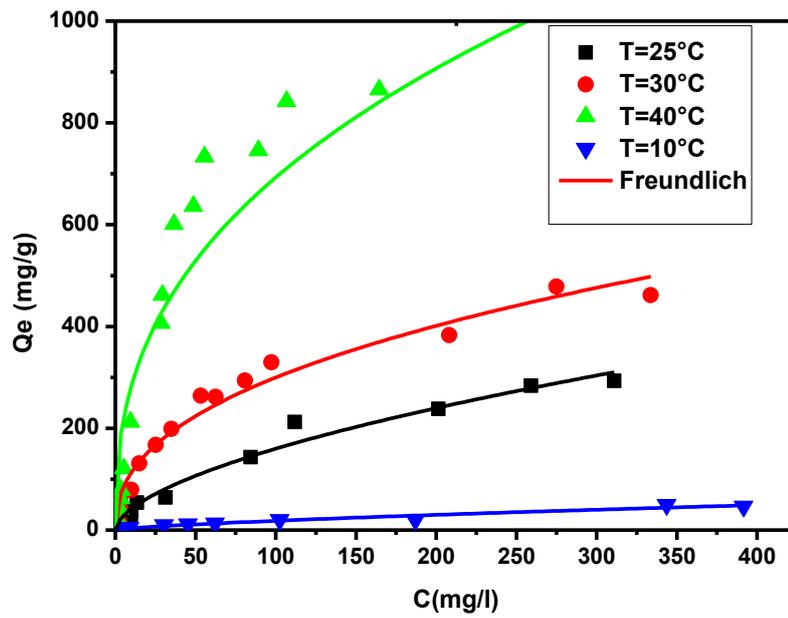
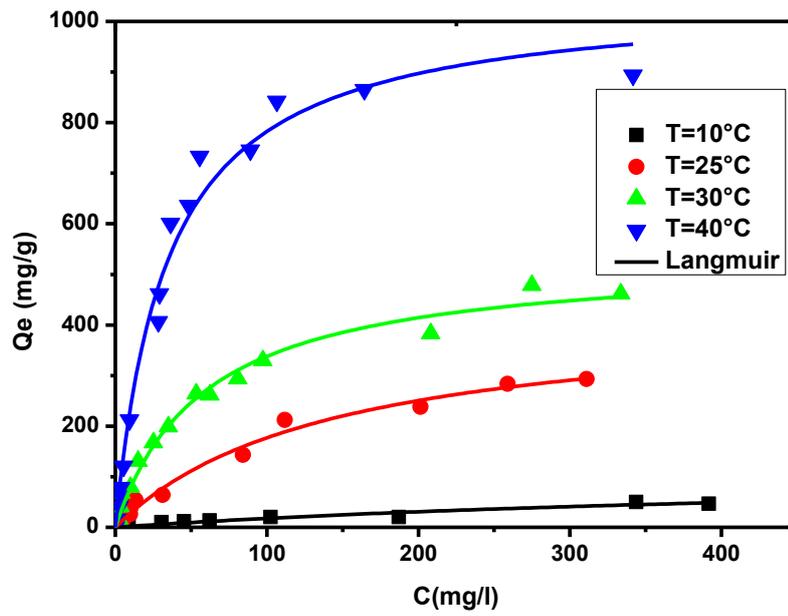
IV.4.6. Modélisation d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales de l'isotherme. Dans ce travail, les résultats expérimentaux ont été modélisés par :

- a) Le modèle de Langmuir.
- b) Le modèle de Freundlich.
- c) Le modèle de Sips.
- d) Le modèle de Redlich-Peterson

On les trace, en appliquant un fit non linéaire. En outre le modèle à deux Paramètres a montré une limite d'application. De plus, les modèles avec plus de deux paramètres ont été développés pour atténuer des manquements dans les modèles simples avec deux paramètres.

Les quatre modèles sont représentées sur la **Figure IV-17** suivante



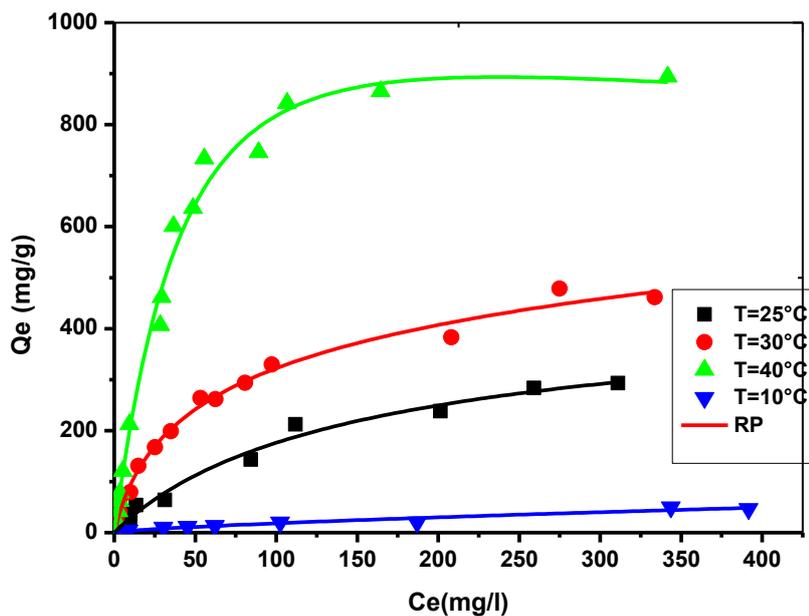
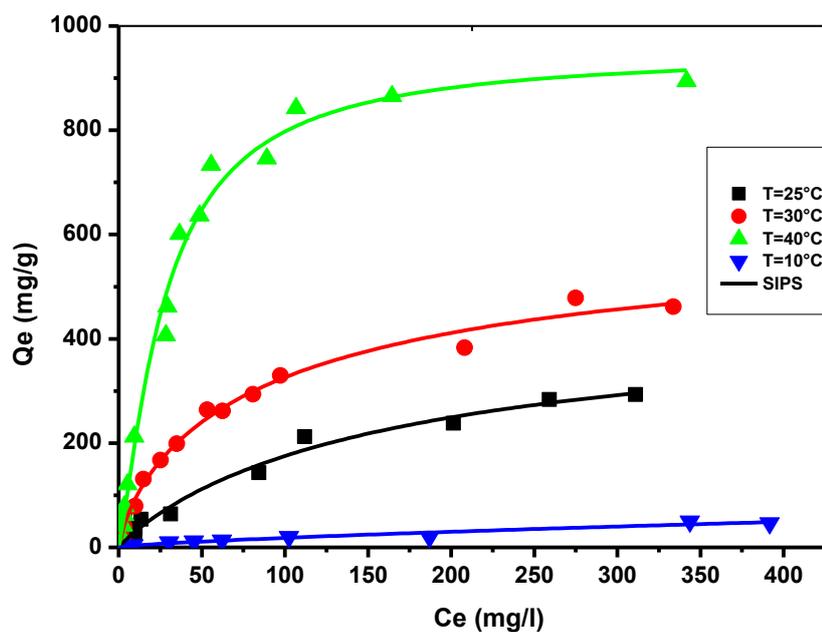


Figure.IV.17. Modélisation non linéaires des résultats expérimentaux par les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et RP concernant l'adsorption de CV sur le (Cyp-Car)calciné

Les résultats relatifs à la modélisation sont illustrés dans le **Tableau IV 5**

A partir du **Tableau IV 5**, on remarque que le modèle Sips semble être le plus précis pour représenter les résultats expérimentaux. La capacité maximale d'adsorption (Q_m) obtenue avec le modèle Sips était de ($Q_{e_{cal}}=952.06$ mg / g), soit près de celles trouvés expérimentalement ($Q_{e_{exp}}=900$ mg/g, avec un coefficient de corrélation $R^2=0.989$). Aussi pour les modèles de RP et Langmuir, nous avons trouvé que les coefficients étaient **0,988** ; **et 0.983** respectivement. Leurs capacités d'adsorption maximales sont proches de celles expérimentales. Ceci laisse dire que l'isotherme d'adsorption peut être modélisée par les trois modèles Sips, Langmuir et RP. Cependant, le modèle de Freundlich ne permet pas de décrire les résultats expérimentaux à cause de son coefficient de corrélation qui est plus faible (**Tableau IV.5**).

Tableau IV.5. Résultats montrant la modélisation non linéaire des isothermes par les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et RP .

Matériau	Modèle	paramètres	Ci (mg/L)		
			604.26	735.51	1235.85
(Cyp-Car) cal +CV	Langmuir	Q_{exp} (mg/g)	275.2	500	900
		Q_e , (mg g ⁻¹)	120.265	428.529	1050.869
		K_L , (L/mg)	0.001	0.007	0.029
		R^2	0.924	0.986	0.983
		Q_m (mg g ⁻¹)	43.117	115.799	10.855
	Freundlich	nf	2.375	2.574	1.172
		R^2	0.969	0.866	0.942
		K_s (L/mg)	5.91E ⁻³	0.010	0.036
	Sips	m	0.939	0.775	0.036
		R^2	0.984	0.988	0.989
		A	14.629	23.429	3.164
		B	0.086	0.007	0.010
	RP	g	0.804	1.191	0.947
		R^2	0.988	0.989	0.932

IV.4.7. Effet de la température sur l'adsorption de CV sur le (Cyp-Car)cal

La température a deux grands effets sur le processus d'adsorption à savoir

- Augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat 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

- Augmenter la solubilité de l'adsorbat.

Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption du Cristal violet, les expériences ont été faites à des températures différentes. D'après la **Figure IV 16** on remarque que lorsque la température augmente, la quantité adsorbée augmente. Dans ce cas, on pense à un phénomène endothermique.

L'effet de la température sur l'adsorption du cristal violet, nous permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques telles que ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 (Akar *et al.*, 2013).

L'énergie libre de Gibbs peut être calculée pour chaque température à partir de la relation II.4 ;5. A partir du graphe $\log (q_e \cdot 1000 / q_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-\frac{\Delta H^0}{2.303R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^0}{2.303R}$.

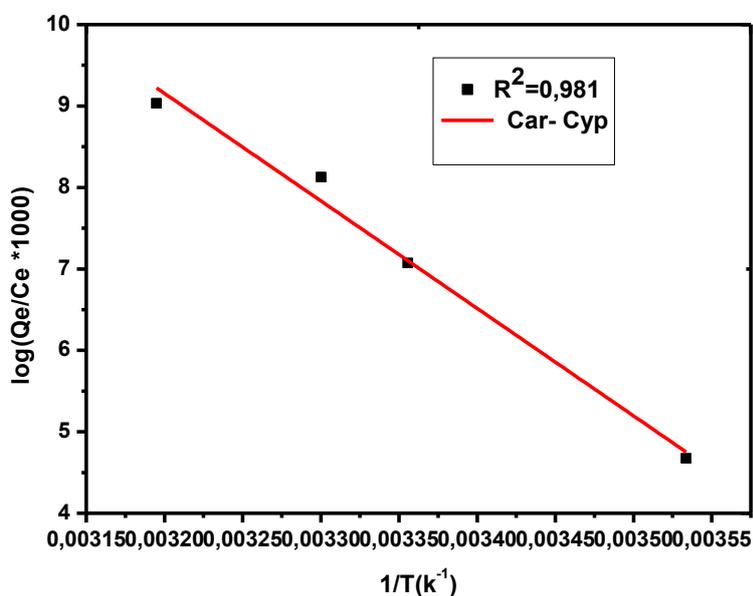


Figure IV 18. Représentation graphique de la relation de Van 't Hoff

- Les valeurs négatives l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que l'adsorption est spontanée, ce qui laisse dire que le processus d'adsorption se produit sans l'introduction d'une source d'énergie externe.
- La valeur positive du changement d'entropie suggère une augmentation aléatoire de la solution à l'état solide lorsque le CV absorbe la caractéristique.
- La valeur positive l'enthalpie ΔH^0 indique que le processus des systèmes est endothermique et convient donc plus favorable à hautes température.
-

Tableau IV.6. Les différents paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du cristal violet sur le (Cyp-Car)cal.

Colorant	Température (K)	Kc (L/g)	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ k ⁻¹)	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)
Cristal violet (Cyp-Car)cal	283	0.106			-12.089
	298	1.180			-12.73
	303	3.387	109.8103	427.563	-12.944
	313	8.363			-13.731

IV.4.8.Effet de la force ionique des sels et de l'acide humique sur l'adsorption

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. Dans le but d'étudier l'effet de la force ionique sur la quantité adsorbée, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, et de l'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique. Dans cette étude en utilise les sels modèles suivants NaCl, Na₂SO₄ et acide humique.

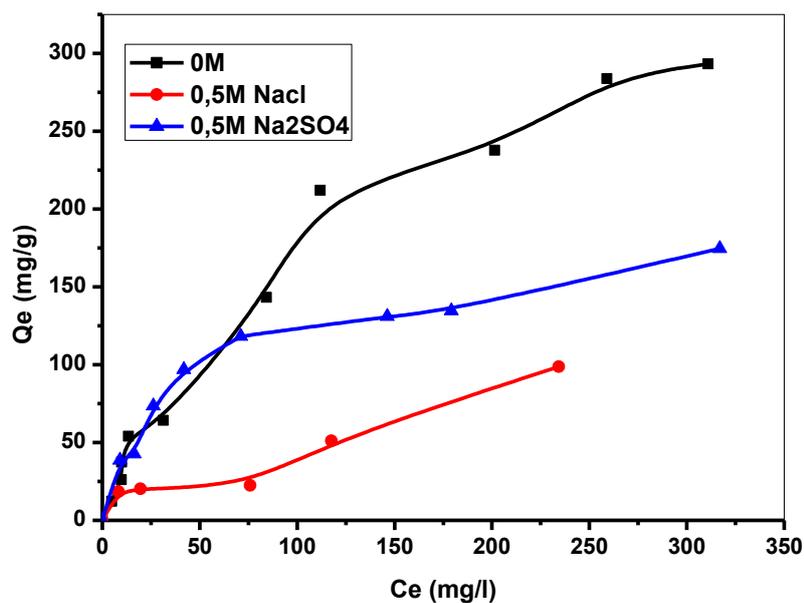


Figure IV 19 Effet de la force ionique d'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)cal ($m = 20$ mg, $V = 20$ mL, vit. Agit = 250 tour/min, $T^\circ = 25 \pm 1$ °C)

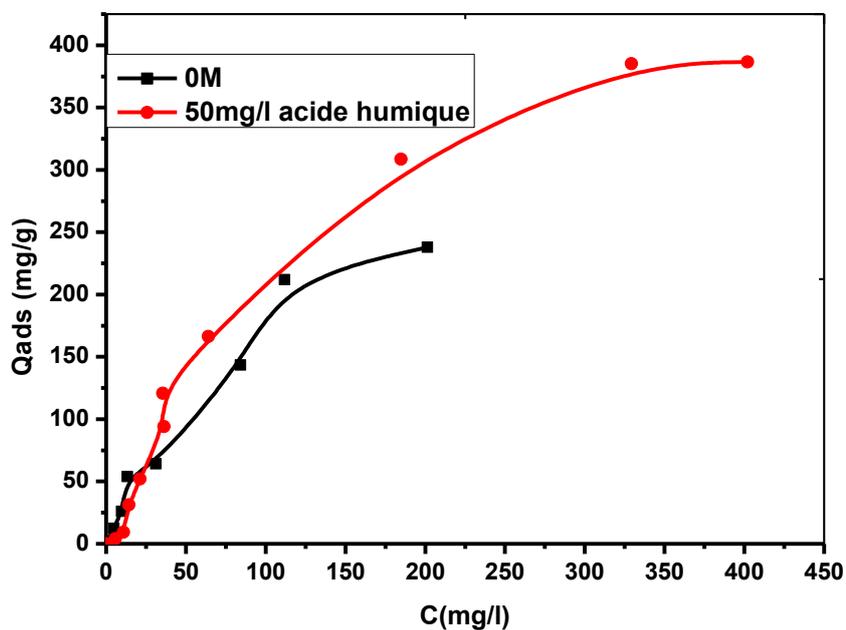


Figure IV.20. effet de l'acide humique

D'après la Figure IV 19,20 on remarque que l'ajout de Na₂SO₄ et NaCl fait diminuer la quantité adsorbée. Par contre l'ajout de l'acide humique (0,5 mg/l) permet d'augmenter la quantité adsorbée donc on peut dire que l'acide humique favorise

l'adsorption de CV sur le (Cyp-Car) cal et que les deux sels considérés sont des inhibiteurs de l'adsorption. Ils défavorisent l'adsorption du CV sur le (Cyp-Car) cal.

IV.4.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de biomatériau vis-à-vis de l'adsorption de molécules organiques représentées par un colorant, le Crystal Violet (CV). Il a été montré aussi que le pH joue un rôle prépondérant sur la fixation des molécules. Notre colorant se fixe mieux en milieu acide sur le matériau préparé. La cinétique d'adsorption a été étudiée en fonction de la concentration initiale. L'adsorption du Cyp-Car)cal est un processus de pseudo- $N^{\text{ième}}$ ordre avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,92. Néanmoins, la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, mais elle n'est pas l'étape limitante. Le temps d'équilibre est atteint très rapidement, dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat. L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption «Cyp-Car)cal-CV» augmente la quantité adsorbée, ce qui traduit un processus endothermique. Le phénomène d'adsorption est spontané avec un ΔG° négatif. Les isothermes d'adsorption des acides sur les surfaces du Cyp-Car)cal sont bien représentées par le modèle de Sips et le modèle de RP. Enfin, on a vu que le colorant cristal violet s'adsorbe très rapidement sur notre matériau.

Référence Bibliographique

A

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.

Al-Ghouti M.A., Al-Degs Y.S., New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering*, 173 (2011) 115-128.

B

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(1999) 2469–2479.

Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat, université Ibn zohr, Agadir (2008).

Bouguettoucha A, Chebli D, Mekhalif T, Amine Noui A, Amrane, A. « The use of a forest waste biomass, cone of *Pinus brutia* for the removal of an anionic azo dye Congo red from aqueous medium». *Desalination and Water Treatment* doi: 10.1080/19443994.2014.928235. (2014).

Bouguettoucha A, Chebli D, Amrane A, Reffas A. « Adsorption of the Cationic Dye Ethyl Violet on Acid and Alkali-Treated Wild Carob Powder, A Low-Cost Adsorbent Derived from Forest Waste», *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 36, No. 1, 2017

Brown MA, De Vito SC: Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology* 1993;23:249-324

C

Combes RD, Haveland-Smith RB: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 1982;98:101-243.

Crepy M.N., "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).

Chebli D, Bouguettoucha A, Mekhalif T, Amrane A, Nacef S, «Valorization of Agricultural Waste, Stipa Tonacissima Fibers, by Biosorption of an Anionic Azo-Dye, Congo Red», Desalin. Water Treat. (DWT), **54**: 245-254. (2015).

Cione A.P.P., Schmitt c.c., Neumann M G., Gessner F. The effect of Added Salt on the Aggregation of clay particles. Journal of colloid and Interface Science, 2000, 226, pp. 205-209.

D

Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y., Ozmetin, C., Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 89–101.

E

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

F

Fernandes C, Lalitha VS, Rao KVK: Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by n-nitrosodiethylamine in rats. Carcinogenesis 1991;12:839-845

Freundlich H.M.F., Over the Adsorption in Solution. The Journal of Physical Chemistry, 57 (1906) 385- 471.

G

Guivarch Zawlotzki. 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).

Guivarch E, Oturan MA: Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-fenton. L'Actualité chimique 2004:65-69.

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).

Giles. C.H, Smith. D, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.

Gueye M., Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2015).

GHALI S, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal ,les noyaux d'olives .utilisation dans le traitement des eaux. Thèse de magister.**université du 20 aout 1955-skikda.2008.**

H

HAo o.J., H. kIM et P.C. CHIANG (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30, 449-505.

Heiss GS, Gowan B, Dabbs ER: Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters* 1992;99:221-226.

Houas A, LACHHEB H, KSIBI M, ELALOUI E, GUILLARD C, HERMANN JM. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *App. Cata. B : Environmental* 31(2001) 145-157.

Ho. Y.S, McKay. G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *The Chemical Engineering*.

Huang, R., Cao, M., Guo, H., Qi, W., Su, R., He, Z., 2014. Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated hydrothermal treatment, multienzyme formulation, and fed-batch operation. *J. Agric. Food Chem.* 62, 4643–4651.

Hinz C. (2001), Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, **99** 225-243.

HO Y. S., CHIANG T. H., HSUEH Y. M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemical*, 2005, vol. 40, pp. 119-124.

J

Jung R, Steinle D, Anliker R: A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical Toxicology* 1992;30:635-660.

Joseph O., Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse doctorat, université Lyon (2009)

K

Kuo WG: Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent. *Water Research* 1992;26:881-886.

Khalfaoui A., Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de doctorat, Université Constantine (2012).

L

Langmuir, 1918. « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ». *Journal of the American chemical society* 40:1361-403. Doi: 10.1021/jz02242a004.

Largergren. S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlinger* ,24 (1898) 1-39.

Limousin G., coordonné par Crini G. et Badot P., 3 (2007) 106.

Lin SH, Peng CF: Treatment of textile wastewater by fenton's reagent. *Journal of Environmental Science & Health Part A* 1995;30:89-98.

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. *Carbon*, 37 (1999) 1215-1221.

Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., Liu, J., 2010. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *water res.* 44, 1489-1497.

M

P. Monash, G. Pugazhenth, Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature, *Adsorption* 15 (2009) 390–405.

N

NASSAR M. M., MAGDY Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit particles. *Chemical Engineering Journal*, 1997, vol. 66, pp. 223-226.

Nestmann ER, Douglas GR, Matula TI, Grant CE, Kowbel DJ: Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. *Cancer research* 1979;39:4412-4417.

Nguentchouin, M.M.G., 2012. Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et d'*Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées. Thèse de doctorat. Université de Ngaoundere.

Nandi B.K., **Goswami A.**, **Purkait M.K.**, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 387-395.

O

Oubagha noura, Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, these de magister ; **université mouloud mammeri tizi ouzou**, 2011.

ÖZACAR M., SENGIL I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 791-795.

P

Pagga U, Brown D: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 1986;15:479-491.

Perrin R, pierre S.J., "Chimie industrielle " 2eme édition, (1999)

R

Robinson T, G. MCMULLAN, R. MARCHANT et P. NIGAM (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.

Redlich O., Peterson D.L., A useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (6) (1959) 1024-1026.

Rehm, B.H.A., 2009. Alginates: Biology and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 13.

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*, 57 (21) (2016) 9859-9870.

M. Ramakrishnan, S. Nagarajan, Utilization of waste biomass for the removal of basic dye from water, *World Appl. Sci. J.* 5 (2009) 114–121.

S

SAEED A., AKHTER M. W., IQBAL M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology*, 2005, vol. 45, pp. 25-31.

Sandhu P, Chipman JK: Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 1990;240:227-236.

Shu H-Y, Chang M-C: Decolorization effects of six azo dyes by o₃, uv/o₃ and uv/h₂o₂ processes. *Dyes and Pigments* 2005;65:25-31.

Shu H-Y, Chang M-C, Fan H-J: Decolorization of azo dye acid black 1 by the uv/h₂o₂ process and optimization of operating parameters. *Journal of Hazardous Materials* 2004;113:201-208.

Souza J.V.T., Diniz K.M., Massocatto C.L., Tarley C.R.T., Caetano J., Dragunski D.C., Removal of Pb (ii) from aqueous solution with orange sub-products chemically modified as biosorbent. *BioResources*, 7(2) (2012) 2300-231

Srivastava S, Sinha R, Roy D: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* 2004;66:319-329.

Slokar YM, Majcen Le Marechal A: Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments* 1998;37:335-356.

Sunil Kumar B, Arti J, «Equilibrium and Thermodynamic Studies for Adsorption of Crystal Violet onto Spent Tea Leaves (STL) », *xicology* · November **2015**.

Saeed, A., Sharif, M., & Iqbal, M. (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 564–572.

Stevenson, F.J., Cole M.M., 1999. *Cycle of soil*. New York, John Wiley and sons Inc, Tan, L., Wang, Xiangxue, Tan, X., Mei, H., Chen, C., Hayat, T., Alsaedi, A., Wen, T., Lu, S.,

T

Taty-Costodes V.C., **Fauduet H.**, **Porte C.**, Delacroix A., Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Material*, B105 (2003) 121-142.

TELES DE VASCONCELOS L. A., **GONZÁLEZ BEÇA C. G.** Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. *European Water Pollution Control*, 1994, vol. 34, pp. 41-51.

Trabelsi Hassen, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, THÈSE DE DOCTORAT ; UNIVERSITE DE MONASTIR,2014.

Taylor J.S. et E.P. JACoBS (1996). *Water treatment membrane processes*. McGRAW HILL (Éditeur), New york , Ny, 238 p.

Tavlieva M.P., Genieva S.D., Georgieva V.G., Vlaev L.T., Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 112–122.

V

Van Bemmelen J.M. (1888), Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermoögen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*,**35**, 69–136.

Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Freire S., Lopez-Lorenzo M., Antorrena G., Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*, 82 (2002) 247-25.

W

Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review 99 (10) (2008) 3935-3948.

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.

Y

Yahiaoui T, « Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités », thèse de magistère, Université Ferhat Abbas Sétif -1-, (2015).

Z

Zhang Q, Li C, Li T: Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux uv/tio2/h2o2 process. *Chemical Engineering Journal*;217:407-413.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de cette étude est de préparer et caractériser des biomatériaux à partir des déchets forestiers et de voir leur performance dans le traitement des eaux usées. Entre autre l'élimination du Cristal Violet des effluents liquides. Ce travail est divisé en deux parties principales. La première est de traiter le mélange à composition égale (50 % caroube sauvage + 50% cyprès) par H_3PO_4 nommé (Cyp-Car)0.5M. Et la deuxième partie de convertir le mélange précédent en charbon et de voir la performance des deux matériaux sur l'adsorption des polluants organiques.

A la lumière des résultats de l'adsorption du cristal violet sur (Cyp-Car)0.5M nous pouvons conclure que :

- Le point isoélectrique de mélange binaire (Cyp-Car)0.5M est de 6.02
- L'adsorption de CV est plus favorable en milieu naturel (pH=6.22), les expériences seront réalisées par la suite, à pH optimal du colorant égale à 6.
- L'IR de (Cyp-Car) 0.5M chargé en CV contient presque tous les principaux pics caractéristiques des (Cyp-Car)0.5M+CV. Le processus d'adsorption n'implique aucune formation de bande entre les espèces actives de colorant et les molécules de l'adsorbant puisque
- Les premières molécules de Cristal Violet sont adsorbées au bout de 3 minutes et l'équilibre d'adsorption apparait entre 120 et 150 minutes pour les différentes concentrations.
- La quantité maximum adsorbée pour le pH = 6 est de 55, 87.103, (mg/g) respectivement pour les concentrations 60, 100,150 (mg/L).
- A partir des résultats des modélisations nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de $n^{\text{ième}}$ ordre avec un facteur $0.94 < R^2 < 0.99$ pour toutes les concentrations étudiées.
- En présence de NaOH dans la solution, inhibe à 37.7% l'élimination du Cristal Violet par contre, la capacité d'adsorption est doublé en présence de Na_2SO_4 . Alors que la présence de l'acide humique favorise la rétention du Cristal Violet
- L'analyse thermodynamique indique que le système est un processus endothermique (ΔH° positive) et spontané dans la nature (ΔG° négative). L'adsorption du CV sur le (Cyp-Car)0.5M est un phénomène physique puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol.

➤ Les modèles de Langmuir, Redlich-Peterson et Sips peuvent décrire les résultats expérimentaux avec un facteur $0.95 < R^2 < 0.98$ cependant que le modèle Freundlich conduit aux estimations les plus mauvaises.

La comparaison des capacités d'adsorption montre que nos matériaux font globalement preuve d'une bonne efficacité de rétention des colorants cationiques comparés à plusieurs autres biosorbants cités dans la littérature.

Afin de mettre en évidence l'effet de la carbonisation sur l'efficacité d'un biosorbant, nous avons étudié l'adsorption du CV sur un charbon synthétisé à partir du mélange binaire précédent. Cette étude montre que :

- La carbonisation améliore énormément les caractéristiques texturales de la biomasse;
- Les paramètres de texture du charbon synthétisé en laboratoire sont comparables à ceux d'autres charbons commerciaux;
 - L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de nombreuses cavités, plus au moins homogènes, sur la surface du Charbon activé ayant une grande surface spécifique et une porosité bien développée
 - ✓ l'élimination du cristal violet est favorable à pH basiques (pH=10).
 - ✓ Les spectres IR du charbon montrent que le matériau préparé comporte les bandes de vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée, Il montre aussi des autres groupes: C-H, C=N, C=C, C-N, C-C et C-O.
 - ✓ La modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de N^{ième} ordre et les modèles de Sips et de RP sont retenus pour représenter les résultats expérimentaux.
 - ✓ L'étude de l'effet de la force ionique et d'autres substances organiques a montré que la présence de l'acide humique favorise nettement le processus d'adsorption du cristal violet.
 - ✓ Dans cette étude, 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 cristal violet est spontanée naturelle. Par contre le signe positif de l'enthalpie indique que la biosorption du cristal violet semble être un phénomène endothermique alors que le signe de l'entropie indique l'augmentation de désordre.

Perspectives

Ce travail ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et au développement de matériaux applicables au traitement des effluents industriels, répondant ainsi à la nécessité de:

- Tester d'autres polluants nocifs tels que les métaux lourds et les produits pharmaceutiques;
- Tester d'autres méthodes de modification des matériaux;
- Tester d'autres déchets lignocellulosiques différents par leur composition et leurs propriétés physicochimiques pour corréliser ces dernières à la capacité d'adsorption;
- Etudier l'influence des conditions opératoires sur la préparation du charbon actif;
- Etudier le devenir des biosorbants chargés de polluants (incinération photocatalyse etc...).
- Etudier la mise en forme pratique des matériaux.

Abstract

In the present work, we were interested in the study of the adsorption of the dye crystal violet (CV), cationic dye on the samples of cypress and carob. The materials used in this research come from el Eulma and constitute cheap resources , abundant and locally available. The objective of this work is to study the potential use of the mixture (cypress and carob) for the treatment of industrial wastewater loaded with dyes, in a research process applicable to wastewater treatment. The first stage consisted in preparing and determining the physico chemical characteristics of materials. The adsorption performances of the various biosorbents, in their raw state or after having undergone thermal or chemical treatments, have been estimated by the adsorption of crystal violet. The influence of different parameters such as temperature, contact time and the initial concentration was studied. The isoelectric points were also studied. The modeling of the kinetics obeys the Nth order model and the nonlinear Sips model correctly describes the adsorption isotherms for cupcar-cal and langmuir for cupcar- 0.5M. The values of ΔG° , ΔH° and ΔS° show that the adsorption process studied is spontaneous, endothermic and physical.

Key words: Adsorption, carob, cypress, treatment, wastewater, Crystal violet.

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant cristal violet (CV), colorant cationique sur les échantillons de cyprès et de caroube utilisés dans cette recherche proviennent d'el Eulma et constituent des ressources bon marché, abondantes et disponibles localement. L'objectif du présent travail est d'étudier le potentiel d'utilisation du mélange (cyprès et caroube) pour le traitement des eaux usées industrielles chargées de colorants, dans une démarche de recherche de procédés applicables au traitement des eaux usées. La première étape a consisté à préparer et à déterminer les caractéristiques physico-chimiques des matériaux. Les performances d'adsorption des divers biosorbants, à l'état brut ou après avoir subi des traitements thermiques ou chimiques, ont été estimées par l'adsorption du cristal violet. L'influence des différents paramètres tels que la température, le temps de contact et la concentration initiale a été étudiée. Les points isoélectriques aussi sont étudiés. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de N^{nième} ordre et le modèle de Sips non linéaire décrit correctement les isothermes d'adsorption pour cupcar cal et langmuir pour cupcar 0.5M. Les valeurs de ΔG° , ΔH° et ΔS° montrent que le processus d'adsorption étudié est spontané, endothermique et physique.

Mots clés: Adsorption, caroube, cyprès , traitement, eaux usées, Cristal violet.

ملخص

في العمل الحالي كنا مهتمين بدراسة امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي (CV) والصبغة الكاتيونية على عينات السرو والخروب المستخدمة في هذا البحث والتي تأتي من العلة وتشكل موارد رخيصة وفيرة ومتوفرة محلياً. الهدف من هذا العمل هو دراسة الاستخدام المحتمل للخليط (السرو والخروب) لمعالجة مياه الصرف الصناعي المحملة بالأصبغ ، في عملية بحث قابلة للتطبيق على معالجة مياه الصرف الصحي. تتكون المرحلة الأولى من إعداد وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد. تم تقدير أداء الامتزاز لمختلف المواد الماصة ، في حالتها الأولية أو بعد خضوعها لمعالجات حرارية أو كيميائية ، من خلال امتزاز البنفسج البلوري ، وتم دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل درجة الحرارة ووقت التلامس والتركيز الأولي. كما تم دراسة النقاط المتساوية الكهربائية. تخضع نمذجة الخواص الحركية لنموذج الترتيب Nth ويصف ويصف نموذج Sips غير الخطي بشكل صحيح متساوي درجة حرارة الامتزاز لـ cupcar cal و langmuir لـ cupcar 0.5M. توضح قيم ΔG° و ΔH° و ΔS° أن عملية الامتزاز المدروسة عفوية وممتصة للحرارة وفيزيائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الخروب ، السرو، معالجة المياه المستعملة، البنفسج البلوري.