



Université ABBES LAGHROUR Khenchela  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Industriel



كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الهندسة الصناعية

N° Série :.....

## Mémoire de fin d'étude

*Pour l'obtention du diplôme de Master*

**Filière : Sciences et génie de l'environnement**  
**Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement**

### THEME

**Adsorption de Bleu de Méthylène sur un  
biomatériau dégradable ( Le Caroube)**

*présenté par : Daoud abdellatif*

*Soutenu le 21 / 06 / 2018 devant la commission d'examen composée de :*

Mr. BAHLOULI .S

PROF à l'Université de Khenchela

Président

Mme. Hezil Naouel

M.C.B à l'Université de Khenchela

Encadreur

Mme. Redjil .S

M.C.B à l'Université de Khenchela

Examineur

*Promotion 2017/2018*

## **Remerciement**

*Je remercie Dieu tout puissant pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.*

*Je remercie profondément Dr HEZIL Naouel, pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent également à .....pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'être rapporteur de ce travail et de le juger.*

*Mes remerciements s'adressent également à .....pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.*

## ***DEDICACES***

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur*

*A toi Maman*

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de force et de sagesse*

*A toi Papa*

*Particulièrement, je dédie ce travail : À mes chers frères Abdelhab, Zakaria et Rafik*

*À mes chères sœurs Samira ,et Chafia.*

*Qui m'ont encouragé à chaque moment de ma vie.*

*Je dédie également ce modeste mémoire à tout le Personnel de département génie des procédé*

*A la famille Daoud je dédie ce mémoire.*

## Table des matières

Introduction générale .....	1
I.1. Généralités sur les Colorants .....	3
I.1.1. Définition .....	3
I.1.2. Structure des colorants .....	3
I.1.3. Les applications des colorants.....	4
I.1.4. Classification des colorants.....	4
I.1.4.1. Les colorants naturels .....	5
I.1.4.2. Les colorants synthétiques.....	5
I.1.5. Classification chimique.....	5
I.1.5.1. Les colorants anthraquinoniques .....	5
I.1.5.2. Les colorants indigoïdes: .....	6
I.1.5.3. Les colorants xanthènes .....	6
I.1.5.4. Les phtalocyanines .....	6
I.1.5.6. Les colorants nitrés et nitrosés .....	7
I.4.6. Classification tinctoriale .....	7
I.4.6.1. Les colorants acides ou anioniques.....	7
I.4.6.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	7
I.4.6.3. Les Colorants de cuve.....	7
I.4.6.4. Les Colorants réactifs .....	8
I.4.6.5. Les colorants directs.....	8
I.4.6.6. Les Colorants à mordant .....	8
I.5. Mécanisme de fixation des colorants .....	8
I.5.1. Les colorants et leurs impacts environnementaux .....	8
I.5.2. Bio-accumulation .....	9
I.6 Toxicité des colorants .....	9
II.1- Phénomène d'adsorption .....	11
II.1.1. Généralités : .....	11
II.1.2. Adsorption préférentielle ou sélective : .....	11
II.1.3. Adsorption absolue : .....	11
II.1.4. Les principaux facteurs influant sur l'adsorption .....	11
II.1.4.1. Surface spécifique : .....	11
II.1.4.2. pH : .....	11

II.1.4.3. Nature de l'adsorbat :	12
II.1.4.4. Polarité :	12
II.1.4.5. Température :	12
II.1.4.6. Nature de l'adsorbant :	12
II.1.4.7. Nature du solvant :	12
II.1.4.8. Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption :	12
II.1.4.9. Vitesse d'adsorption :	12
II.2. Caractéristiques de l'adsorption :	12
II.2.1. Adsorption physique :	12
II.2.2. Adsorption chimique :	13
II.3. Théories de l'adsorption :	14
II.3.1. Isotherme de Langmuir : [Langmuir, 1918] :	14
II.3.2. Isotherme de Freundlich :	15
II.3.3. Isotherme de BET :	15
II.4. Isothermes d'adsorption :	16
II.5. Les différents types d'hystérésis :	18
II.6. Définition de l'adsorption à l'interface solide/liquide :	19
II.6.1. Phénomène d'adsorption :	19
II.6.1.1. Modèle de Gibbs :	20
II.6.1.2. Excès de surface réduit :	21
II.6.1.3. Excès superficiel relatif du soluté par rapport au solvant : [31] :	22
II.6.2. Description de l'interface solide/liquide :	23
II.6.2.1. Origine de la charge de surface :	23
II.6.2.1.1. Modèle de la couche diffuse (Gouy-Chapman, 1910) :	24
II.6.2.1.2. Modèle de la triple couche :	26
II.7. Généralités sur les biosorbants :	27
II.7.1. Définition et origines des biosorbants :	27
II.7.2. Classification des biosorbants :	28
II.7.2.1. Biosorbants d'origine aquatique :	28
II.7.2.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle :	28
II.7.3. Les principaux biosorbants :	28
II.7.3.1. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques :	29
III.3. Adsorption de BM :	31
III.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	31
III.5. Optimisation de la masse :	32

➤ Résultats et discussion.....	33
III.6 Etude de la cinétique d'adsorption de BM : .....	33
➤ Résultats et discussion :.....	34
III.7 Adsorption et Isothermes d'adsorption : .....	35
III.7.1 Adsorption de BM à 25°C : .....	35
➤ Résultats et discussion.....	35
III.7.2 Influence de la température : .....	36
III.8 .Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique .....	37
III.8.1 Modélisation de Langmuir : .....	37
III.10 Modélisation de Freundlich : .....	40
➤ Résultats et discussion :.....	40
III.11 Isotherme de Temkin : .....	42
➤ Résultats et discussion :.....	42
Conclusion générale .....	45

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b>	Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique .....	5
<b>Figure I.2:</b>	Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.....	6
<b>Figure I.3:</b>	Structure moléculaire d'un colorant xanthène .....	6
<b>Figure I.4:</b>	Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine .....	6
<b>Figure I-5 :</b>	Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé .....	7
<b>Figure I-6 :</b>	Processus de La formation des composés humiques .....	9
<b>Figure-II.1 :</b>	différents types d'isothermes d'adsorption .....	17
<b>Figure-II.2 :</b>	Différents types d'hystérésis .....	19
<b>Figure II.3:</b>	Représentation schématique du modèle de Gibbs .....	20
<b>Figure II.4:</b>	Evolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface dans le cas de la couche diffuse.....	26
<b>Figure II.5:</b>	Représentation schématique du modèle de triple couche (a) et description de l'interface oxyde minéral/solution B.....	27
<b>Figure III.1:</b>	courbe d'étalonnage .....	30
<b>Figure III.2:</b>	optimisation de la masse de solide .....	30
<b>Figure III.3:</b>	cinétique d'adsorption de B.....	31
<b>Figure III.4:</b>	<b>isotherme d'adsorption de BM à 25°C</b> .....	32
<b>Figure III.5:</b>	Isotherme d'adsorption de BM à 25°C, 35°C et 45°.....	32
<b>Figure III. 6:</b>	isotherme de Langmuir à 25°C .....	33
<b>Figure III .7:</b>	isotherme de Langmuir à 35°C .....	33
<b>Figure III .8:</b>	isotherme de Langmuir à 45°C .....	34
<b>Figure III.9:</b>	isotherme de Freundlich à 25°C.....	36
<b>Figure III.10:</b>	isotherme de Freundlich à 35°C.....	37
<b>Figure III.11:</b>	isotherme de Freundlich à 45.....	38
<b>Figure III .12:</b>	isotherme de Temkin à 25°C.....	38

<b>Figure III.13:</b>	isotherme de Temkin à 35°C .....	39
<b>Figure III.14 :</b>	isotherme de Temkin à 45°C .....	41
<b>Figure III.15 :</b>	isotherme de Freundlich à 35°C.....	41
<b>Figure III.16 :</b>	isotherme de Freundlich à 45°C.....	42
<b>Figure III.17 :</b>	isotherme de Temkin à 25°C.....	43
<b>Figure III.18 :</b>	isotherme de Temkin à 35°C.....	44
<b>Figure III.19 :</b>	isotherme de Temkin à 45°C.....	44

# Introduction générale

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques [1]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2]. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [3]. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [4,5]. L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [6]. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un bioadsorbant le Caroube (fruit du caroubier), de la région de Khenchela pour l'élimination de Bleu de méthylène (BM).

Ce travail comporte trois chapitres :

**Chapitre I** : présente une étude bibliographique sur les colorants, leurs classifications ( on rappelle qu'il y'a plusieurs classifications) et l'étude de la toxicité et l'impact sur l'environnement de ces colorants .

**Chapitre II** : présente quelques notions théoriques sur le phénomène d'adsorption à l'interface solide /solution aqueuse, ainsi que les isothermes d'adsorption les plus utilisées.

**Chapitre III** : est consacré à la partie expérimentale commençant par bref aperçu sur le solide utilisé ( le caroube) , on s'intéresse ensuite à l'adsorption de bleu de méthylène (BM) en phase liquide sur la poudre de caroube , ainsi que l'influence de quelques paramètres sur cette

adsorption à savoir la température, la masse de l'adsorbant, et le temps de contact adsorbant-adsorbant, et enfin une modélisation des isothermes selon Langmuir, Freundlich et Temkin.

**Une conclusion générale :** résume l'essentiel de cette étude.

## I.1. Généralités sur les Colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants, sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [7]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique [8].

### I.1.1. Définition

Les colorants sont des composés chimiques d'origine naturels, ils permettent de fixer une couleur sur différents supports [9]. Les colorants sont les polymères très colorés et bas biodégradables [10]. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [11].

### I.1.2. Structure des colorants

La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants [12]. Une molécule type de colorant est constituée de deux parties, qui sont :

- **Le chromophore:** est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé et permet l'adsorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet [9]. Donc le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), le thiocarbonyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), le carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) [8].

- **L'auxochrome :** est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur support. Les auxochromes sont issus des groupes  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  [9].

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

**Tableau I.1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [13].

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

Le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux [9].

### I.1.3. Les applications des colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie et un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale.....).
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramique [7].

### I.1.4. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, soit les naturels et les synthétiques [9].

### I.1.4.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels est beaucoup diminuée. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [7].

a. végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...

b. animale : cochenille, kernès, pourpre,...

c. minérale : oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite, ..... [8].

### I.1.4.2. Les colorants synthétiques

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leurs synthèses assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

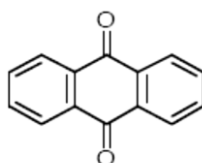
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [7].

### I.1.5. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore tableau I.1.

#### I.1.5.1. Les colorants anthraquinoniques

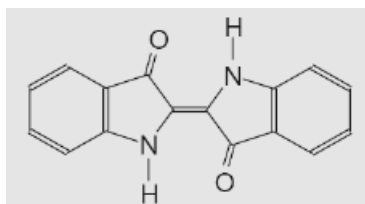
Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [14].



*Figure. I.1.* Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique [9].

### I.1.5.2. Les colorants indigoïdes:

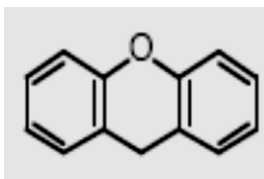
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [14]. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [15].



*Figure .I.2.* Structure moléculaire d'un colorant indigoïde [14].

### I.1.5.3. Les colorants xanthènes

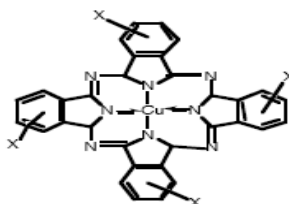
Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [19].



*Figure. I.3.* Structure moléculaire d'un colorant xanthène [16].

### I.1.5.4. Les phtalocyanines

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,....etc.) [16].



*Figure I.4.* Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine [16].

#### I.1.5.6. Les colorants nitrés et nitrosés

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

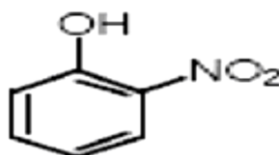


Figure .I.5. Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé .

#### I.4.6. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [17].

##### I.4.6.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer : le rouge Congo.

##### I.4.6.2. Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [14].

##### I.4.6.3. Les Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [7].

#### I.4.6.4. Les Colorants réactifs

Constituent la classe la plus récente des colorants. Ils prennent leur appellation de leur mode de fixation à la fibre [18]. Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles Azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [16].

#### I.4.6.5. Les colorants directs

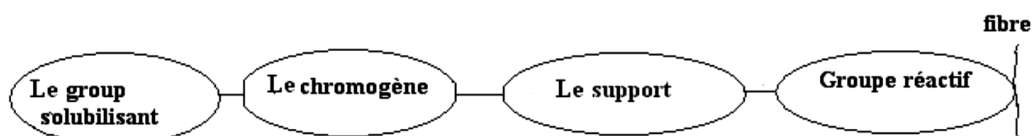
Qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques [19].

#### I.4.6.6. Les Colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile [18].

### I.5. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit :



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant.

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Vander Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques [7].

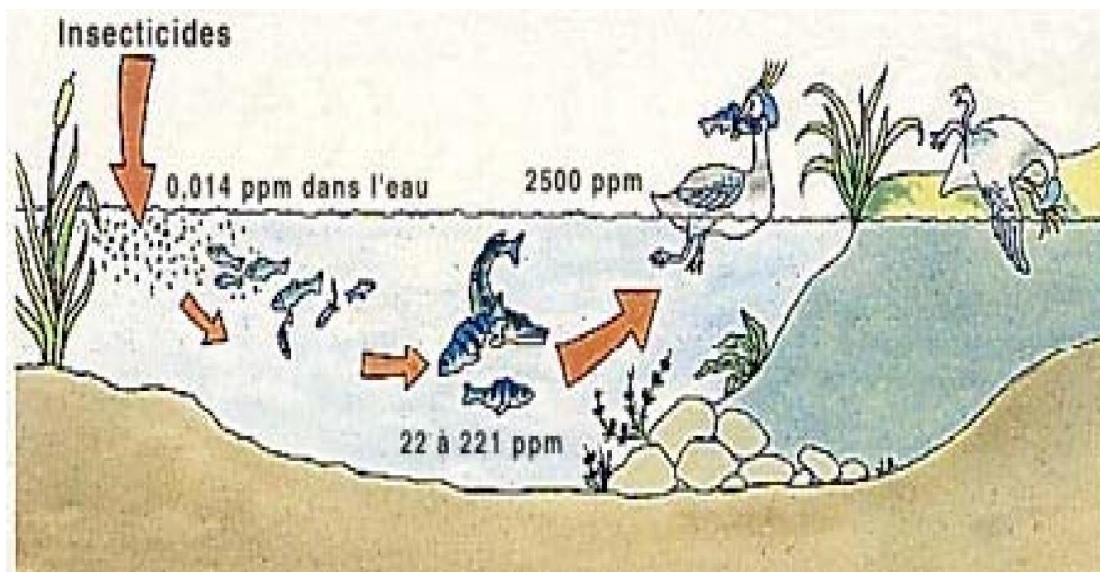
#### I.5.1. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [20]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger

potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

### I.5.2. Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure I-6).



**Figure I-6: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau .**

### I.6 Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [21,22]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les

plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [23]. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [24]

**II.1- Phénomène d'adsorption****II.1.1.Généralités :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière du fluide vers la surface de l'adsorbant solide.

L'adsorption est un phénomène qui ne cesse de prendre de l'importance vu son application dans différents domaines industriels.

L'adsorption est essentiellement le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres avec une surface .Elle implique une accumulation positive ou négative de substance à la surface (ou à l'interface), elle est provoquée dans une large mesure, par des interactions attractives qui ont lieu à l'intérieur de la surface de séparation appelées aussi « surface de division de Gibbs » entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbat (soluté).[29],[25].

**II.1.2.Adsorption préférentielle ou sélective :**

A l'interface solide –liquide, le soluté est en excès par rapport à sa concentration dans le volume liquide .L'appauvrissement de la solution en soluté est du à la fixation de celui-ci sur la surface du solide et donc à l'enrichissement de l'interface en soluté. Ceci traduit le fait que le soluté est adsorbé préférentiellement au solvant. [26]. [27].

Il peut arriver que le solide adsorbant ait la même affinité pour le solvant et le soluté, les deux seraient alors adsorbés dans les mêmes proportions conduisant alors à une adsorption préférentielle nulle. [28].

**II.1.3. Adsorption absolue :**

On s'intéresse dans ce cas à la quantité de constituant réellement présente dans la phase adsorbée. On parle dans ce cas de la concentration de surface, c'est à dire d'un nombre de mole adsorbé par (g) ou (m) de solide adsorbant, conduisant au traçage d'une isotherme individuelle.[30].

**II.1.4. Les principaux facteurs influant sur l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

**II.1.4.1.Surface spécifique :**

L'adsorption est liée directement à la surface spécifique.

**II.1.4.2.pH :**

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimums, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

**II.1.4.3. Nature de l'adsorbat :**

Règle de Traube : « L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série homologue ». Ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne.

**II.1.4.4. Polarité :**

Plus une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même moins une substance est polaire plus grande son adsorption sur une surface non polaire.

**II.1.4.5. Température :**

L'adsorption est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

**II.1.4.6. Nature de l'adsorbant :**

« Tout solide est un adsorbant potentiel ».

**II.1.4.7. Nature du solvant :**

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide –solide très importante, l'influence de la nature du solvant devient très marquée.

**II.1.4.8. Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption :**

- a- L'adsorption diminue lorsque la solubilité augmente.
- b- Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
- c- De façon générale les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées.
- d- Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les molécules de petites dimensions sont de même nature chimique. Ceci est attribuée à l'existence d'une liaison plus forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, rendant ainsi la désorption plus difficile.
- e- Les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbées.

**II.1.4.9. Vitesse d'adsorption :**

L'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, alors que l'adsorption en phase liquide est moins [31].

**II.2. Caractéristiques de l'adsorption :****II.2.1. Adsorption physique :**

L'adsorption d'un gaz (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. Le terme surface correspond à la

totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$ , par la relation :  $U(r) = -\int_{\Delta} F(r) dr$ . [32]

Ces forces mises en jeu se résumant en :

- (a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuant instantanés, forces (énergies) varient en  $1/r^6$  ;
- (b) Force de Keesom, qui exercent entre des molécules possédant des dipôles permanent et qui varient également en  $1/r^6$  ;
- (c) Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits, moments dipolaires instantanés orientés de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

### II.2.2. Adsorption chimique :

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 KJ/mole (20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a)-soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- (b)-soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'information thermodynamiques pour l'interface gaz / solide.

### II.3. Théories de l'adsorption

Pour étudier l'adsorption d'un soluté sur une surface solide, et définir sa distribution entre les deux phases liquide et solide, L'isotherme d'adsorption relie la quantité adsorbée sur le solide à la concentration de soluté en solution à l'équilibre, à température constante.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre, et la concentration pour laquelle elle a lieu .Les modèles les plus employés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

#### II.3.1. Isotherme de Langmuir : [Langmuir, 1918]

L'équation de Langmuir est fondée sur des considérations thermodynamiques et cinétiques, la théorie établie pour les systèmes gaz –solide, et a été étendue à l'adsorption à l'interface solide-liquide dans le cas de solutions de faibles concentrations. Dans ce cas on suppose que :

- 1- l'adsorption est localisée, c à d que les molécules à la fois adsorbées ne migrent pas sur la surface.
- 2- les molécules du solvant et celles de soluté occupent les sites, lorsqu'elles sont adsorbées à la surface.
- 3- un site d'adsorption n'est occupé que par une seule molécule.
- 4- la surface est énergétiquement homogène.
- 5- il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Une telle interaction aurait pour conséquence une variation de l'énergie d'adsorption, en fonction du taux de recouvrement. La couche adsorbée est alors considérée comme étant idéale et l'adsorption est limitée à une monocouche. [33] .

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + a \cdot c} \dots \dots \dots (A.1)$$

Où: **a** et **b** sont des constantes.

Si on inverse l'équation (A.2) on obtient

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{abc} \dots \dots \dots (A.2)$$

On constate alors que l'équation (A.2) est celle d'une droite (ordonnée :  $\frac{1}{X/m}$  ; abscisse :  $1/c$ ).

**II.3.2. Isotherme de Freundlich:**

L'isotherme d'absorption de Freundlich, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = k \cdot C^{1/n} \dots \dots \dots (A.3)$$

Où : k et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque solution et pour chaque température, l'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique soit :

$$\text{Ln}(X/m) = \text{Ln} k + 1/n \text{Ln} C \dots \dots \dots (A.4)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite (ordonnée:  $\log(X/m)$  ; abscisse :  $\log C$ ).

**II.3.3. Isotherme de BET :**

L'isotherme d'adsorption de Brunaur- Emmet et Teller (BET), repose sur les hypothèses suivantes :

- a) plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- b) Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorption.
- c) Chaque site est indépendant des sites voisins.
- d) L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécule, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme de BET est la suivante :

$$X/m = \frac{A \cdot C \cdot X_0}{(C_s - C) [1 + (A - 1) \frac{C}{C_s}]} \dots \dots \dots (A.5)$$

Ou ;  $X_0$ : masse d'impuretés adsorbées pour la première couche pour unité de masse d'adsorbant.

$C_s$  : concentration de saturation.

$A$  : constante déterminée empiriquement.

On peut écrire l'équation (A.5) de la façon suivante :

$$\frac{C}{(C_s - C) \frac{X}{m}} = \frac{1}{AX_0} + \frac{A-1}{AX_0} \left( \frac{C}{C_s} \right) \dots(A.6)$$

Si on pose :

$$Y = \frac{C}{(C_s - C) \frac{X}{m}} \quad , \quad X = \frac{C}{C_s}$$

L'équation ci-dessus devient :

$$Y = \frac{A-1}{AX_0} X + \frac{1}{AX_0} \dots\dots\dots(A.7).$$

L'équation (A.7) est celle d'une droite de pente  $\left( \frac{A-1}{AX_0} \right)$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{AX_0}$ .

**II.4. Isothermes d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption [34] représentent la quantité d'un composé gazeux adsorbée sur une surface à pression d'équilibre et à température constante. L'équilibre général s'écrit :  $N^a = f(P/P_s)$  à  $T = \text{constante}$ .

$N^a$  : représente le nombre de moles adsorbées et  $P_s$  la pression de vapeur de l'adsorbat à température  $T$ .

Six types d'isothermes sont répertoriées par IUPAC [35] Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique. (Figure I.8)

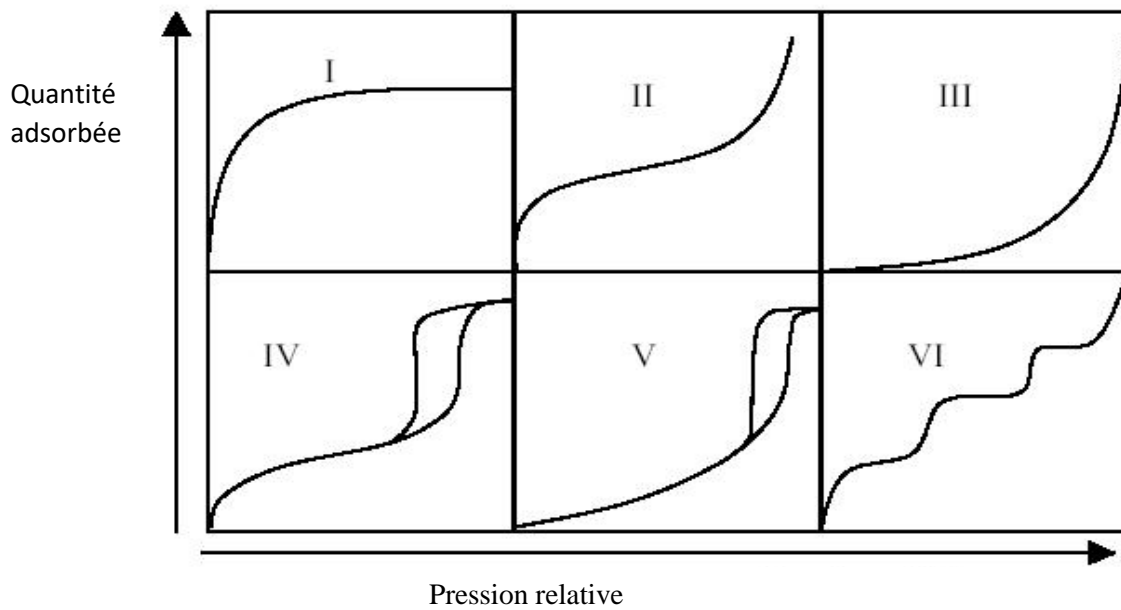


Figure-II.1 : différents types d'isothermes d'adsorption [35]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant. [36].

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de microspores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur le charbon microporeux et les zéolithes.

Dans certains cas une variante très importante présente une marche lors du remplissage du volume microporeux. Ce phénomène peut être interpréter comme un changement de phase de l'adsorbat vers un état plus dense pour des molécules dont le diamètre est inférieur au diamètre d'ouverture des pores. [37]

Par contre lorsque le diamètre de la molécule adsorbée est de même ordre de grandeur que l'ouverture des pores, deux interprétations sont proposées :

1. Certains auteurs interprètent la marche comme la combinaison d'hétérogénéités de surface et de transition de phase de l'adsorbat. [37].
2. D'autres auteurs postulent un de changement de symétrie de l'adsorbat. [38]

Les isothermes de type II sont caractéristiques de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses comme les noirs de carbone, ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe) .L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en

multicouches des molécules. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression. [39]

Les isothermes de types III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et les interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actif contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur les carbones riches en oxygène). [40].

Les isothermes de types V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de types VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouches sur une surface non-poreuse très homogène.

### II.5. Les différents types d'hystérésis :

Les deux boucles d'hystérésis, notées H1 et H2, apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et qui sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux. La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores. La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis, notées H3 et H4, apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle d'hystérésis H3, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

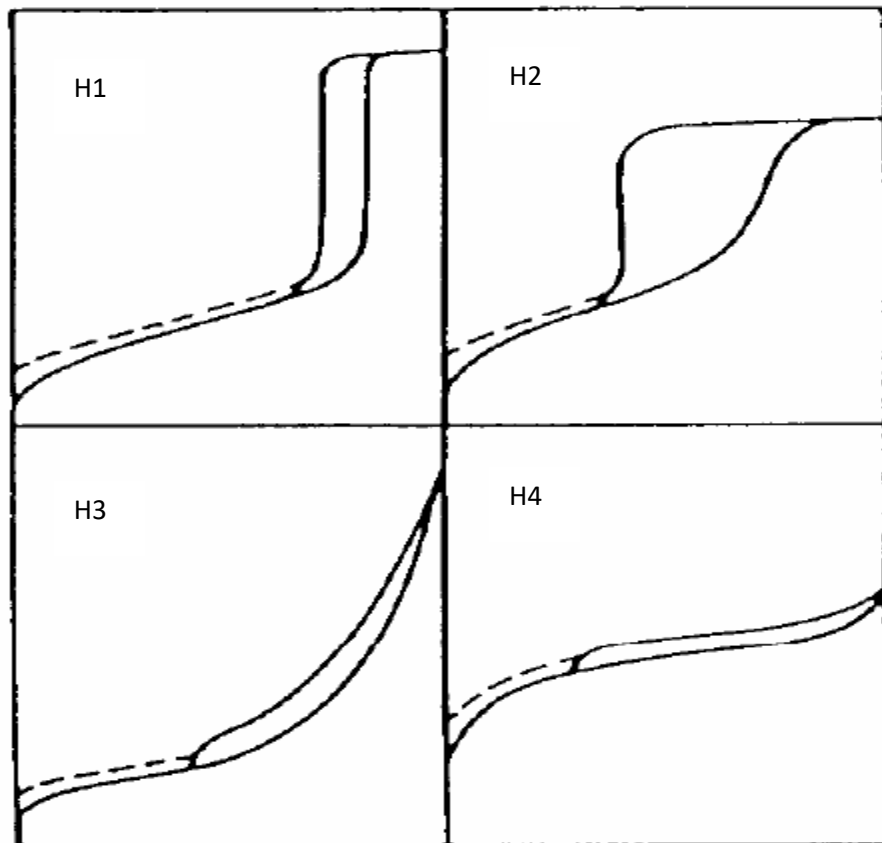


Figure II.2 : Différents types d'hystérésis

## II.6. Définition de l'adsorption à l'interface solide/liquide:

### II.6.1. Phénomène d'adsorption :

L'adsorption à l'interface solide/liquide est un phénomène physico-chimique intervenant lorsque la concentration d'une solution mise en contact avec un solide est diminuée par rapport à sa concentration initiale. En réalité, l'interface ne se limite pas à une surface géométrique mais s'étend sur une épaisseur variable.

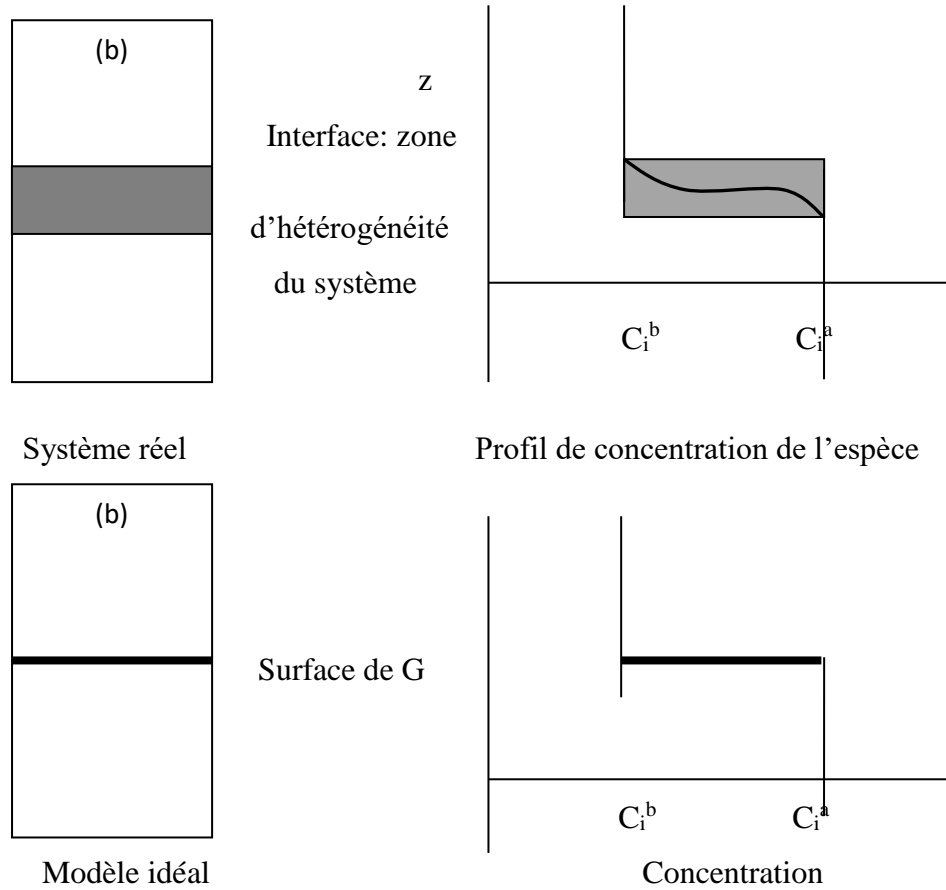
La nature physique d'un système constitué d'un solide et d'une solution en contact peut être décrite en considérant trois régions

1-deux phases volumiques homogènes: le solide (a) et le liquide (b)

2-une interface de composition différente de celle des deux phases volumiques. Si on veut évaluer les variables de composition dans chaque région, il est nécessaire de définir la position des limites séparant l'interface des phases volumiques.

**II.6.1.1. Modèle de Gibbs :**

Ce modèle idéal consiste à séparer arbitrairement les deux phases volumiques homogènes par une surface géométrique plane appelée “Surface de Division de Gibbs”. [40,41,42]



**Figure II.3 :** Représentation schématique du modèle de Gibbs. [41]

Pour toute interface, l'adsorption, ou excès superficiel, d'un composé (i), est définie comme la différence entre les quantités du composé présentes avant (n) et après adsorption :

$$n_i^\sigma = n_i^0 - (C_i^a \cdot V_i^a + C_i^b \cdot V_i^b) = n_i^0 - n_i^a - n_i^b \quad \dots\dots(A.8)$$

Avec  $V_i^a$  et  $V_i^b$  les volumes des deux phases du modèle. Dans le cas particulier de l'interface solide / Liquide, la concentration de chaque composé est supposée égale à zéro dans la phase solide. L'expression devient alors :

$$n_i^\sigma = n_i^0 - C_i^l \cdot V^l \quad \dots\dots\dots(A.9)$$

Avec  $C_i^l$ ,  $V^l$  étant respectivement la concentration et le volume de la phase liquide. Mais cette définition n'est pas correcte puis qu'il existe une infinité de GDS qui peuvent être placés dans la région interfaciale. Les variables extensives ( $n$ ,  $V$  ou  $F$ ) dépendent donc de la position du plan de Gibbs. Il est donc nécessaire de définir une autre variable de composition qui soit indépendante de la position du plan de Gibbs.

**II.6.1.2. Excès de surface réduit :**

Soit le système constitué par le solvant (1) et le soluté (2). L'excès total par unité de masse ( $m_s$ ) du solide est:

$$n^\sigma = \frac{n_1^\sigma + n_2^\sigma}{m_s} = \frac{n^0 - C^e \cdot V^l}{m_s} \quad \dots\dots\dots(A.10)$$

avec  $n^\sigma$  la quantité totale de constituant dans le système ;  $C^e$  La concentration totale à l'équilibre. Pour le soluté:

$$m_s \cdot n_2^\sigma = n_2^0 - C_2^e \cdot V^l \quad \dots\dots\dots(A.11)$$

Soit :

$$m_s \cdot n_2^\sigma = n_2^0 - C_2^e \left( \frac{n^0 - n^\sigma \cdot m_s}{C^e} \right) \quad \dots\dots\dots(A.12)$$

Ou encore :

$$m_s \cdot n_2^\sigma - m_s \cdot n^\sigma \left( \frac{C_2^e}{C^e} \right) = n_2^0 - n^0 \left( \frac{C_2^e}{C^e} \right) \quad \dots\dots\dots(A.13)$$

Le membre de gauche de l'équation (A.13) ne contient que des termes indépendants du choix de la position du plan de Gibbs, c'est l'excès superficiel réduit  $n_2^{\sigma(n)}$

$$m_s \left[ n_2^\sigma - n^\sigma \left( \frac{C_2^e}{C^e} \right) \right] = m_s \cdot n_2^{\sigma(n)} = n_2^0 - n^0 \left( \frac{C_2^e}{C^e} \right) = n^0 \cdot (X_2^0 - X_2^e) \quad \dots\dots(A.14)$$

Soit :

$$n_2^{\sigma(n)} = \frac{n^0 \cdot \Delta X_2}{m_s} \quad \dots\dots\dots(A.15)$$

**II.6.1.3.Excès superficiel relatif du soluté par rapport au solvant : [31]**

Les excès du soluté et du solvant sont:

$$m_s \cdot n_1^\sigma = n_1^0 - C_1^e \cdot V^l \quad \text{et} \quad m_s \cdot n_2^\sigma = n_2^0 - C_2^e \cdot V^l$$

D'où :

$$m_s \cdot n_2^\sigma = n_2^0 - C_2^e \left( \frac{n_1^0 - m_s \cdot n_1^\sigma}{C_1^e} \right)$$

$$\Leftrightarrow m_s \cdot n_2^\sigma - m_s \cdot n_1^\sigma \left( \frac{C_2^e}{C_1^e} \right) = n_2^0 - n_1^0 \left( \frac{C_2^e}{C_1^e} \right) \quad \dots\dots\dots(A.16)$$

Aucune des grandeurs du membre de gauche ne dépend de la position du plan et elles définissent l'expression générale de l'excès superficiel relatif  $n_2^{\sigma(1)}$  du soluté par rapport au solvant :

$$n_2^{\sigma(1)} = \frac{n_2^0 - n_1^0 \frac{X_2^e}{X_1^e}}{m_s} \quad \dots\dots\dots(A.17)$$

## II.6.2. Description de l'interface solide/liquide :

### II.6.2.1. Origine de la charge de surface :

Lorsqu'un solide est immergé dans une solution aqueuse, il peut acquérir une charge de surface positive ou négative par diverses réactions avec le solvant [43,44]. La charge de surface est due à la présence de groupements hydroxyles (M-OH), qui ont la propriété de réagir comme des acides ou des bases faibles en fonction du pH de la solution [45]. Ce comportement amphotère peut être représenté par les équilibres suivants:

\*caractère basique  $\longrightarrow$  protonation en milieu acide:  $M-OH + H_3O^+ \rightleftharpoons M-OH_2^+ + H_2O$ , la surface acquiert une charge positive.

\*caractère acide  $\longrightarrow$  dissociation en milieu basique:  $M-OH + OH^- \rightleftharpoons M-O^- + H_2O$ , la surface acquiert une charge négative.

Pour une certaine valeur de pH, la charge de surface est globalement nulle, Le pH de la solution est appelé pH du point de charge nulle (PCN). [46]

Pour respecter les conditions d'électroneutralité en solution, des ions de signe opposé à la charge de la surface peuvent s'adsorber par des interactions électrostatiques sur les sites chargés. Ces ions adsorbés compensent partiellement la charge superficielle, Cependant, une partie de la charge reste non compensée. En effet, lorsqu'une particule est mise en mouvement sous l'effet d'un champ électrique, une quantité d'eau structurée par la surface se déplace simultanément, Dans ce volume situé sous le plan de cisaillement, plan de séparation entre le sein de la solution et la particule, la charge de surface n'est pas globalement neutre.

La connaissance de la distribution de l'atmosphère ionique autour des particules chargées en solution aqueuse est importante lorsqu'il s'agit de rendre compte de leurs propriétés électrocinétiques et de la stabilité des suspensions colloïdales. La première description de l'interface solide/liquide en termes de charge de surface fut développée par Helmholtz en 1879 qui proposa le modèle de la simple couche. Ce modèle fut amélioré par Gouy et Chapman en 1910 qui présentèrent le modèle de la double couche ou de la couche diffuse. [47].

Actuellement, le modèle le plus réaliste est celui de la triple couche proposé par Stern [47] et réactualisé par Davis [48]. Ce modèle correspond en fait à un compromis des modèles précédents.

### II.6.2.1.1. Modèle de la couche diffuse (Gouy-Chapman, 1910)

Dans ce modèle la charge est supposée répartie uniformément sur une surface plane. Il se forme autour de la charge une atmosphère ionique où prédominent des ions dont la charge est de signe opposé à la charge de surface. C'est cette atmosphère ionique qui constitue la couche diffuse. Si  $\sigma_0$  représente la charge de surface et  $\sigma_d$  la charge de la couche diffuse, rapportées à l'unité d'aire, la condition d'électroneutralité nous impose:  $\sigma_0 + \sigma_d = 0$

Dans la couche diffuse, l'interaction entre le contre-ion et la surface est soumise à deux contributions. L'une d'origine électrique qui provient de l'interaction électrostatique selon la loi de Poisson (équ. A.18), l'autre provenant de l'agitation thermique et décrite par La loi de Boltzmann (équ. A.19). [ 48,44 ]

Pour évaluer le potentiel électrique,  $\psi$ , on fait un raisonnement analogue à la théorie de Debye-Huckel. Ce potentiel à une distance  $x$  de la surface est solution de l'équation de Poisson:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \dots\dots\dots(A.18)$$

Où  $\rho(x)$  est la densité de charge électrique d'un élément de volume à la distance  $x$  de la surface,  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la solution.

La distribution volumique des ions adsorbés au voisinage de la surface vérifie la loi de Boltzmann et donne une répartition aléatoire des espèces ioniques à une certaine distance de la surface. Ainsi, la concentration  $C_i(x)$  en ion de l'espèce  $i$ , en un point où le potentiel créé par la surface est  $\psi(x)$ , est donnée par L'équation de Boltzmann:

$$c_i(x) = c_i(\infty) \cdot \exp\left(\frac{-z_i \cdot e \cdot \Psi(x)}{k \cdot T}\right) \dots\dots\dots(A.19)$$

Où :  $C_i(\infty)$  est la concentration de l'ion « i » loin de la surface (en phase volumique),  $z_i.e$  sa charge, z.e.  $\psi(x)$  est le travail nécessaire pour amener un ion de l'espèce i de la solution à une distance x de la surface si le potentiel est pris égal à zéro à une distance infinie de la surface. [49].

Dans le cas d'un électrolyte symétrique à la concentration  $C_0$ , la résolution de ces équations par intégration unidimensionnelle conduit à l'expression suivante de Gouy Chapman pour la densité de charge  $\sigma_d$  répartie dans la couche diffuse:

$$\sigma_d = \int_0^{\infty} \rho(x).dx = -\epsilon. \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2}.dx \quad \dots\dots\dots(A.20)$$

$$\sigma_d = -(8.\epsilon.c.k.T)^{1/2} \sinh\left(\frac{z.e.\Psi_0}{2.k.T}\right) \quad \dots\dots\dots(A.21)$$

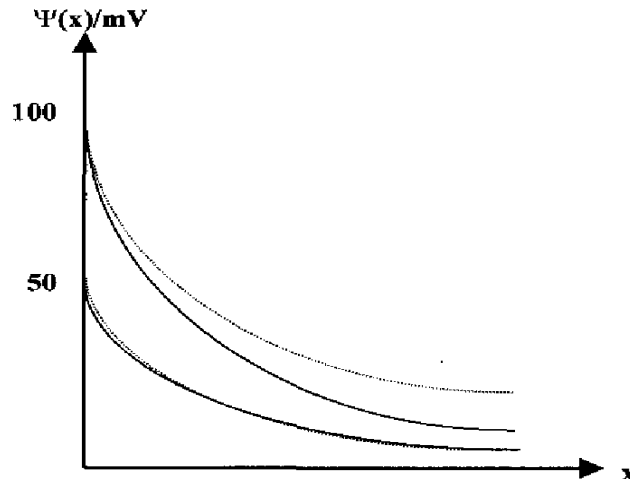
Où :  $\psi_0$  est le potentiel sur la surface.

Le potentiel électrique à une distance x de la surface est donné par:

$$\tanh\left(\frac{z.\Psi(x)}{4.k.T}\right) = \tanh\left(\frac{z.\Psi_0}{4.k.T}\right) \exp(-\kappa.x) \quad \dots\dots\dots(A.22)$$

Où k est l'inverse de la longueur de Debye.

La figure (A.8), représente la valeur du potentiel électrique en fonction de sa distance à la surface.



Figure

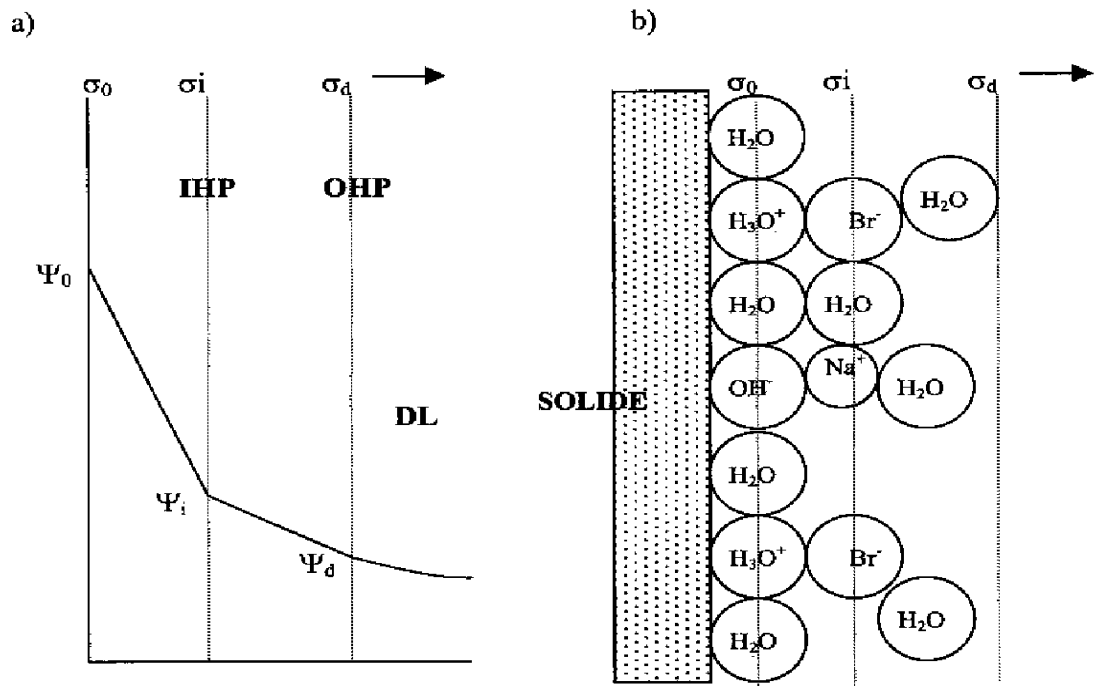
II.4: Evolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface dans le cas de la couche diffuse.

#### II.6.2.1.2 .Modèle de la triple couche :

Ce modèle, encore appelé modèle de la couche compacte, tient compte de la possibilité d'adsorption spécifique d'ions sur la surface. Le système est alors décrit de la façon suivante:

- Le plan de surface ( $P_0$ ) constitué par les ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Sa charge et son potentiel électrique sont respectivement  $\sigma_0$  et  $\psi_0$ .
- Le plan interne de Helmholtz (IHP) qui contient les contre-ions spécifiquement adsorbés à la surface dans un état désolvaté ou partiellement hydraté. La densité de charge dans ce plan moyen est  $\sigma_i$  et le potentiel électrique est  $\psi_i$ .
- Le plan externe de Helmholtz (OHP) qui est le deuxième plan moyen le plus proche de la surface où peuvent se trouver adsorbés des contre-ions solvatés. La charge et le potentiel électrique de ce plan sont respectivement  $\sigma_d$  et  $\psi_d$ .

Au-delà, s'étend la couche diffuse (DL). La partie entre la surface du solide et le plan interne de Helmholtz est généralement appelée couche de Stern. [50].



**Figure II.5:** Représentation schématique du modèle de triple couche (a) et description de l'interface oxyde minéral/solution (b). [51].

## II.7. Généralités sur les biosorbants

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le phénol contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [52].

### II.7.1. 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 [53].

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux [52].

### **II.7.2. Classification des biosorbants**

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

#### **II.2.1. Biosorbants d'origine aquatique**

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture. [53].

#### **II.7.2.2. Biosorbants d'origine agro- industrielle**

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupement polyhydroxy-polyphénole, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écores et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en générale attribuée aux polymères qui les constituent par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [53].

### **II.7.3. Les principaux biosorbants**

Il existe un grand nombre de biosorbants différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel.

Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, épis de palmier, noyaux d'olives, etc. [54].

### **II.7.3.1. Biosorbants modifiés par procédés physico-chimiques**

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer les propriétés physico-chimiques du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, est séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre.

Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides, des bases, des sels, des aldéhydes, des alcools, et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO<sub>2</sub>, etc. [52]

### III. Partie expérimentale

#### III.1. Matériels et méthodes

##### a/ L'adsorbat :

Le colorant bleu de méthylène qu'on notera BM est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  et sa masse molaire est de  $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ . C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est pris comme polluant model et utilisé sans aucune purification préalable.



Figure III.1 : Structure chimique du bleu de méthylène

##### b/ L'adsorbant :

Le solide utilisé pour l'adsorption est le caroube provenant de la région de Khenchela, Le caroubier (figure III.2) est un arbre mesurant de cinq à sept mètres de hauteur et pouvant atteindre exceptionnellement quinze mètres. Il peut atteindre l'âge de 500 ans. Les fruits, appelées « caroubes » (figures III.3), sont des gousses pendantes de dix à trente centimètres de long sur un et demi à trois centimètres de largeur, d'abord vertes, elles deviennent brun foncé à maturité, en juillet de l'année suivante. Elles sont coriaces, épaisses et indéhiscentes



Figure III.2: L'arbre de la caroube sauvage



**Figure III.3 : L'image de fruit de la caroube sauvage.**

### **III.3 Adsorption de BM**

#### **Préparation de l'adsorbant :**

Le caroube est collecté , séché dans un four à 150°C, puis broyé et enfin tamisé pour récupérer les particules les plus fines , ces dernières sont réservées dans un endroit sec à l'abri de l'humidité.

#### **Préparation de la solution mère étalon de BM à 50mg L<sup>-1</sup> :**

On dissout 0.05g de BM dans 1000 mL d'eau distillée. Le pH mesuré de la solution mère est de l'ordre de /.....

### **III.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage :**

A partir de la solution mère à 50 mg L<sup>-1</sup>, nous avons préparé les solutions standards de concentrations de 1.10<sup>-6</sup> à 9.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> .Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 662 nm et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons.

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage ( figure III.5)

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante et la valeur du coefficient R<sup>2</sup> est proche de l'unité ( 0.98) ce qui indique une bonne corrélation.

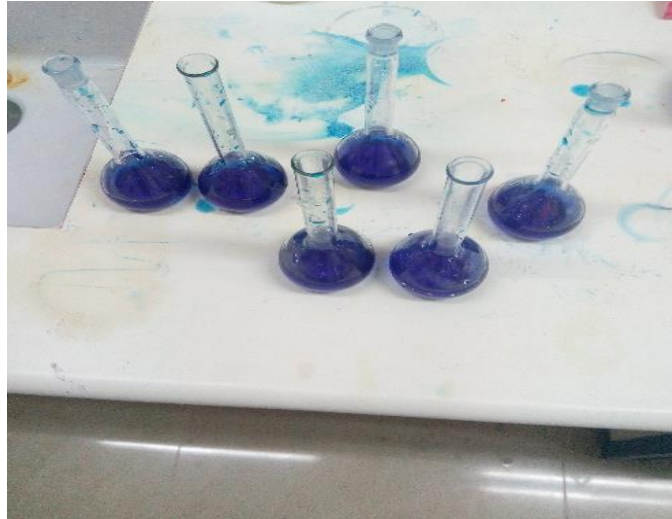


Fig.III.4 Préparation des solutions filles de bleu de méthylène

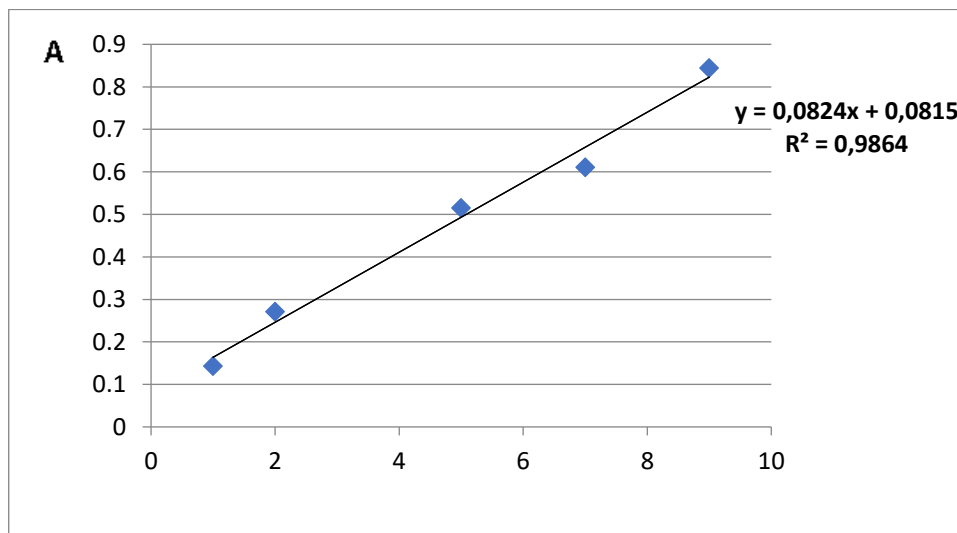


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de BM

### III.5 Optimisation de la masse

Afin d'optimiser la masse de caroube pour l'élimination de BM, une étude a été effectuée avec différentes masses de solide variant de 0,1g jusqu'à 1g, avec une concentration constante de BM, le temps de contact et de 2 heures.



Fig.III.6 pesé de la poudre de caroube

### ➤ Résultats et discussion

La courbe représentant la variation de la quantité adsorbée de BM en fonction de la masse de solide est représentée par la figure III.7 .

Nous constatons que 0,5 g de caroube est la quantité optimale qui correspond à la quantité maximale adsorbée .

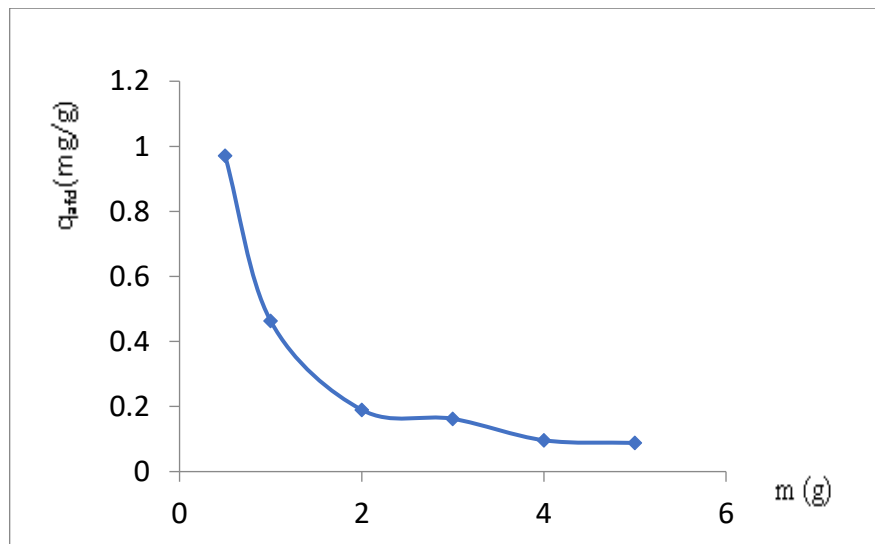


Figure III.7 : optimisation de la masse de solide

### III.6 Etude de la cinétique d'adsorption de BM :

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les

constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbat et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant- adsorbat.

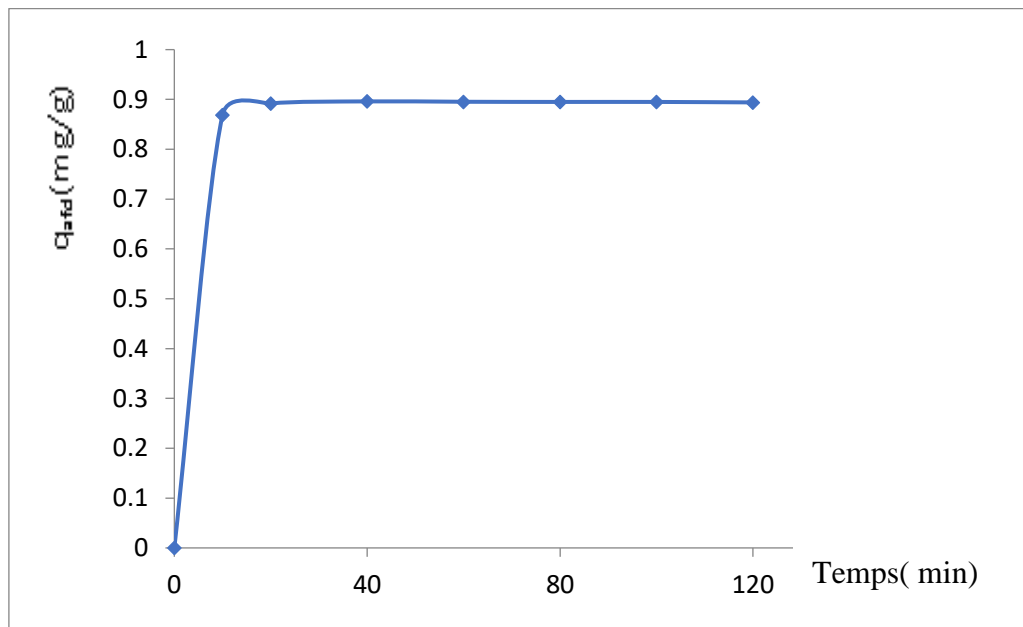
Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de BM) sur le caroube naturel, nous avons mis en contact 100 ml de solution de BM de concentration 10mg/l avec 0,5g de solide, la concentration de BM est dosée chaque 10 minutes. Nous avons tracé ensuite la quantité adsorbée en fonction du temps.

➤ **Résultats et discussion :**

Les différents résultats obtenus de la quantité adsorbée de BM en fonction du temps montrent (figure III.8) que l'équilibre est rapidement atteint en moins de 20 minutes.

On constate que la courbe est celle de type I de Langmuir, elle permet de mettre en évidence deux zones :

- La première partie révèle une adsorption rapide.
- La deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption de soluté est maximale. A ce niveau il y'a un pseudo- équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et la cinétique devient relativement plus lente.



**Figure III.8 : cinétique d'adsorption de BM**

### III.7 Adsorption et Isothermes d'adsorption :

L'expérience d'adsorption consiste dans un premier temps à introduire pour une série de concentrations variant de  $1.10^{-6}$  à  $9.10^{-6}$  une masse de 0,5g de solide dans un bain agitateur thermostaté, le mélange est agité pendant 20 minutes ,ensuite le surnageant est séparé de solide par centrifugation pendant 15 minutes, est dosé par la suite par spectroscopie U.V à une longueur d'onde : $\lambda=662\text{nm}$ .

La quantité adsorbée est calculée par la méthode des restes :

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où :

$C_0, C_e$  : concentration initiale et d'équilibre de BM en [mg/L].

$q_{\text{ads}}$  : quantité adsorbée en [mg/g].

$V$  : volume de la solution de BM en [L].

$m$  : masse de solide en [g].

Le tracé de  $q_{\text{ads}} = f(C_e)$  représente l'isotherme d'adsorption.

#### III.7.1 Adsorption de BM à 25°C :

L'adsorption de BM sur l'échantillon de caroube a été réalisée en suivant le même protocole expérimental décrit auparavant.

##### ➤ Résultats et discussion

L'isotherme d'adsorption de BM à 25°C (La figure III.9 ) révèle la présence de deux plateaux d'adsorption , cette dernière est faible dans le premier plateau, la quantité adsorbée ne dépasse pas les 0,02mg/g, ensuite la quantité adsorbée augmente rapidement et fortement pour atteindre une valeur maximale égale à 0,15mg/g ( dans le deuxième plateau).

Cette adsorption résulte en premier lieu des interactions électrostatiques entre les molécules de BM et les sites actifs trouvés à la surface de solide ,

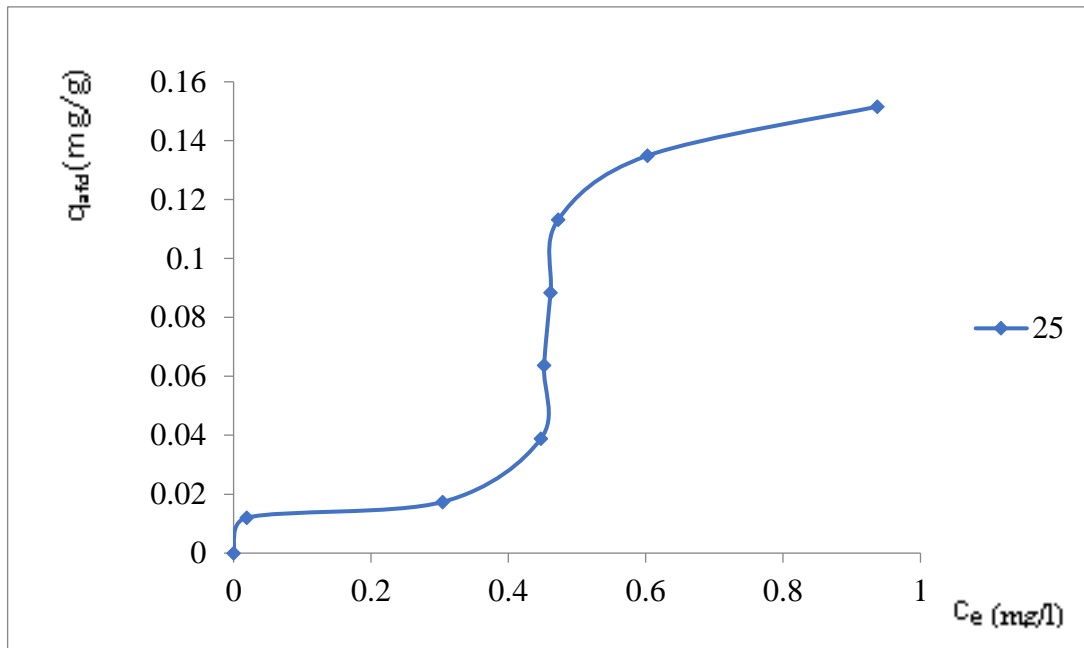


Figure III.9: isotherme d'adsorption de BM à 25°C

### III.7.2 Influence de la température :

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de BM sur .... , les expériences d'adsorption ont été menées à plusieurs températures (25°C, 35°C et 45°C), en travaillant dans les mêmes conditions.

#### ➤ Résultats et discussion

Les isothermes (figure III.10 ) présentent les mêmes caractéristiques, une modification de 10°C de température ne provoque pas de modification du mécanisme d'adsorption.

L'augmentation de la température est accompagnée d'une faible diminution de la quantité adsorbée, soit 0,15 mg/g à 25°C a diminuée à 0,14 mg/g et 0,11mg/g successivement pour 35°C et 45°C. Par contre pour les faibles concentrations la quantité adsorbée est plus forte à 45°C.

L'augmentation de la température provoque une forte agitation moléculaire ce qui empêche la stabilité des interactions entre le soluté et la surface du solide.

Comme on peut le constater toute élévation de la température induit une diminution de la quantité adsorbée, cette isotherme obéit donc aux lois physiques générales qui décrivent les phénomènes d'adsorption.

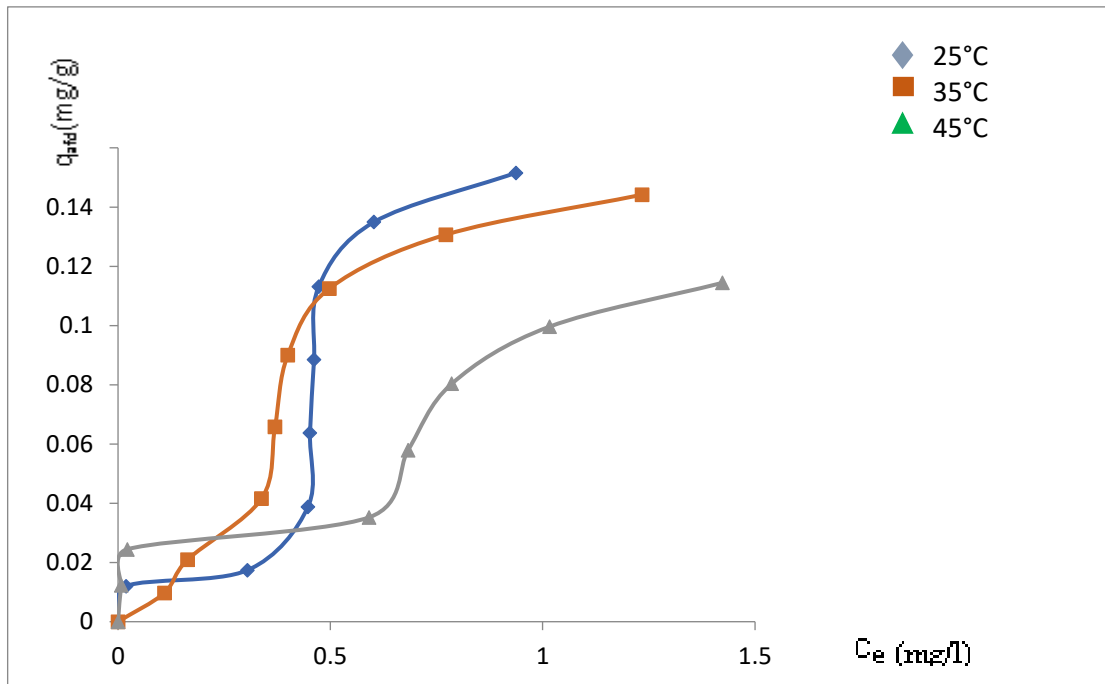


Figure III. 10: isotherme d'adsorption de BM à 25°C, 35°C et 45°C

### III.8 .Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, de Freundlich et Temkin; qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (  $Q_m$  ,  $K_L$  ,  $1/n$ ,  $K_F$  ,  $K_0$  ,  $\Delta Q$  ), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

#### III.8.1 Modélisation de Langmuir :

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{q_m k_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$$

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

$Q_{ads}$  : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

$K_L$  : Constante de Langmuir

Les isothermes de Langmuir tracées (figures III.11-III.13 ), ont permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes  $K_L$ , et  $Q_m$  (tableau III.1 ).

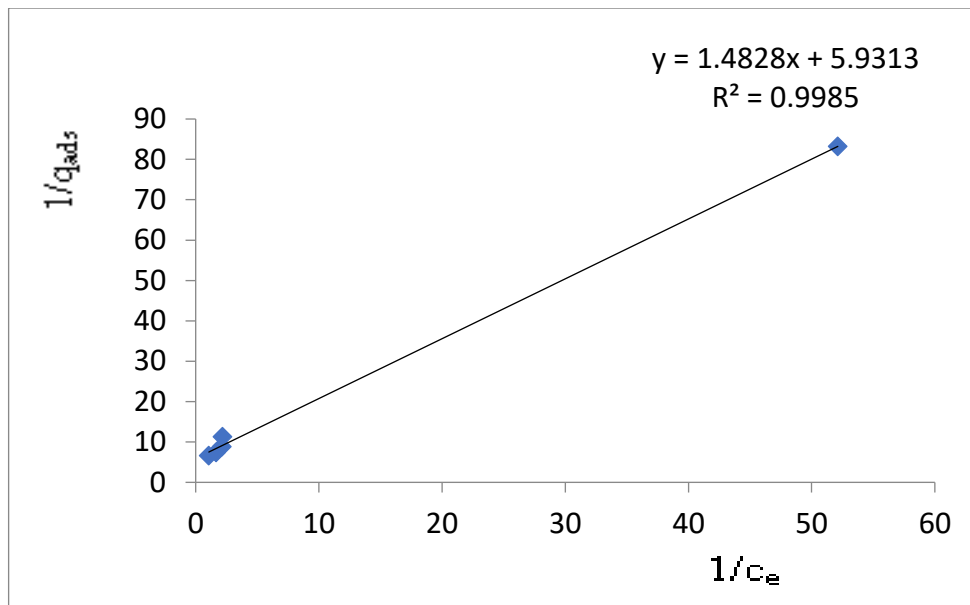


Figure III. 11: isotherme de Langmuir à 25°C

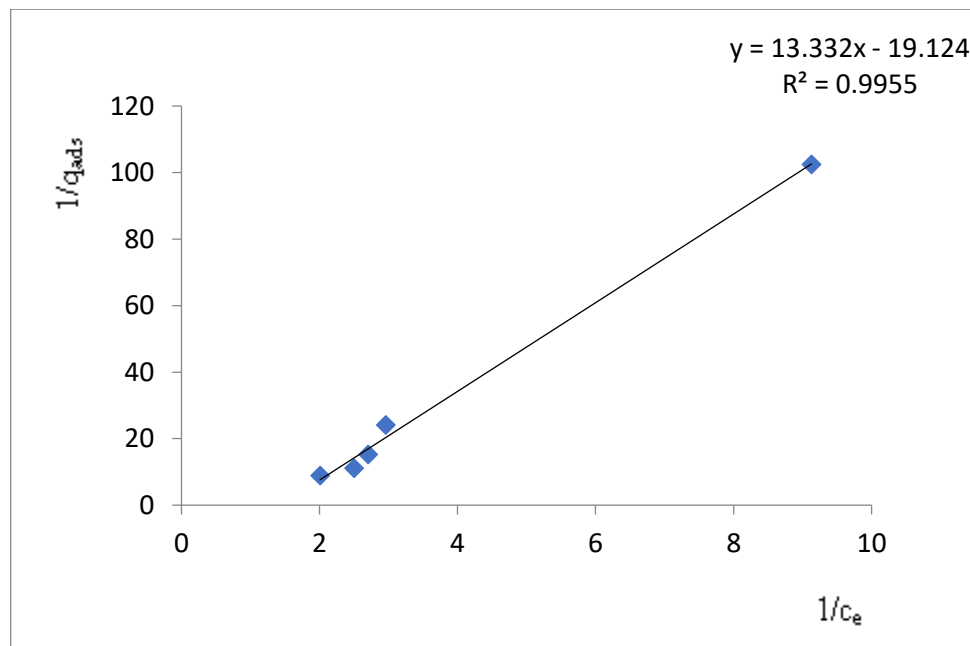


Figure III. 12 : isotherme de Langmuir à 35°C

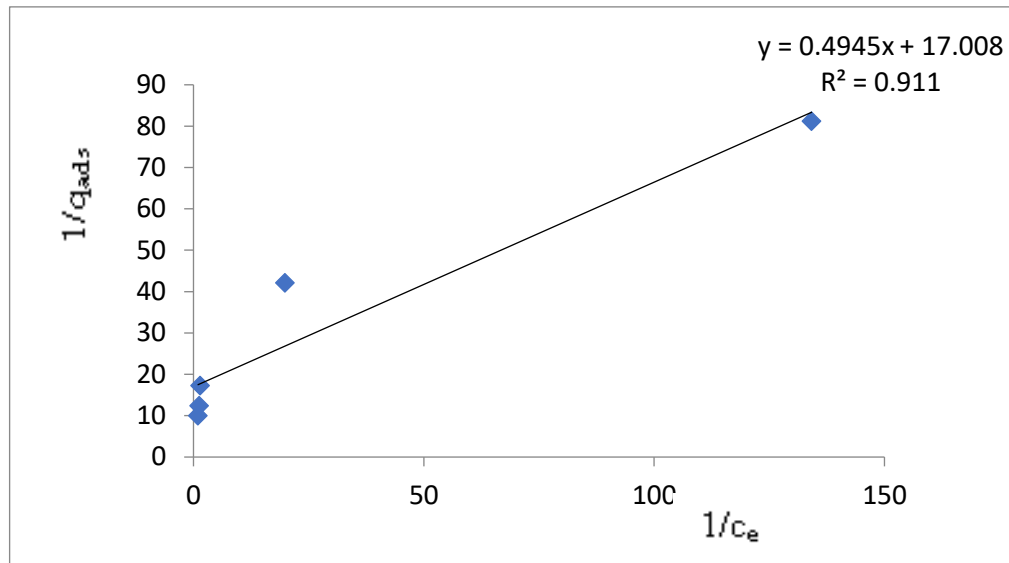


Figure III. 13: isotherme de Langmuir à 45°C

Tableau III.1: Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de BM

Conditions	Paramètres de Langmuir	
	$q_m$	$R^2$
25°C	0.062	0.998
35°C	0.058	0.995
45°C	-0.52	0.911

Les résultats des quantités adsorbées maximales déterminées par la modélisation selon Langmuir sont dans l'ensemble différents des résultats expérimentales trouvés, ce qui nous mène à induire que les isothermes n'obéissent pas à la modélisation de Langmuir (adsorption monocouche).

**III.10 Modélisation de Freundlich :**

$$\ln Q_{\text{ads}} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$ .

$K_F$  : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

➤ **Résultats et discussion :**

Les isothermes de Freundlich représentées sur les figures (III.14-III.16), ont permis d'obtenir, les valeurs des constantes  $K_F$ , et  $1/n$ , regroupées dans le tableau (III.2).

**Tableau III.2:** Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de BM

Conditions	Paramètres de Freundlich	
	1/n	R <sup>2</sup>
25°C	0.315	0.91
35°C	0.624	0.99
45°C	0.411	0.97

L'examen de tableau(III.2) montre que les valeurs  $1/n$  sont conformes aux résultats trouvés.  $0.1 < 1/n < 1.0$  ceci indique que l'adsorption de BM est plutôt favorable et qu'il y'a une affinité entre adsorbant et adsorbat, et que cette adsorption est plus importante aux faibles concentrations.

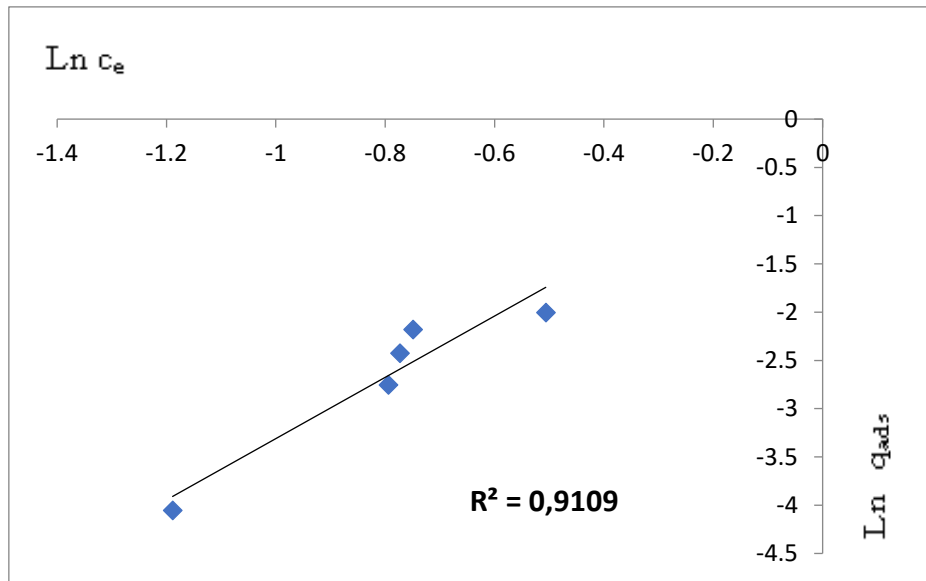


Figure III. 14 : isotherme de Freundlich à 25°C

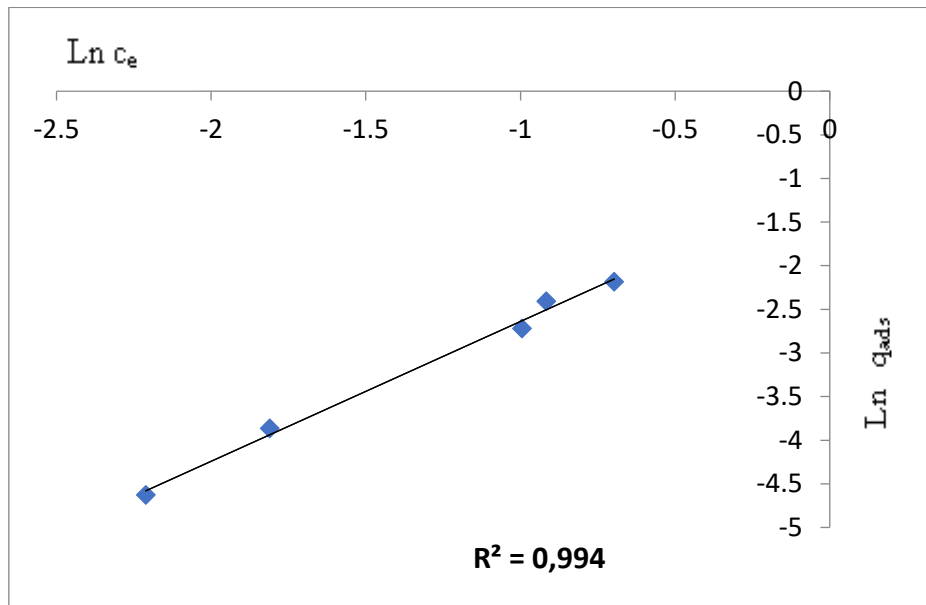


Figure III. 15 : isotherme de Freundlich à 35°C

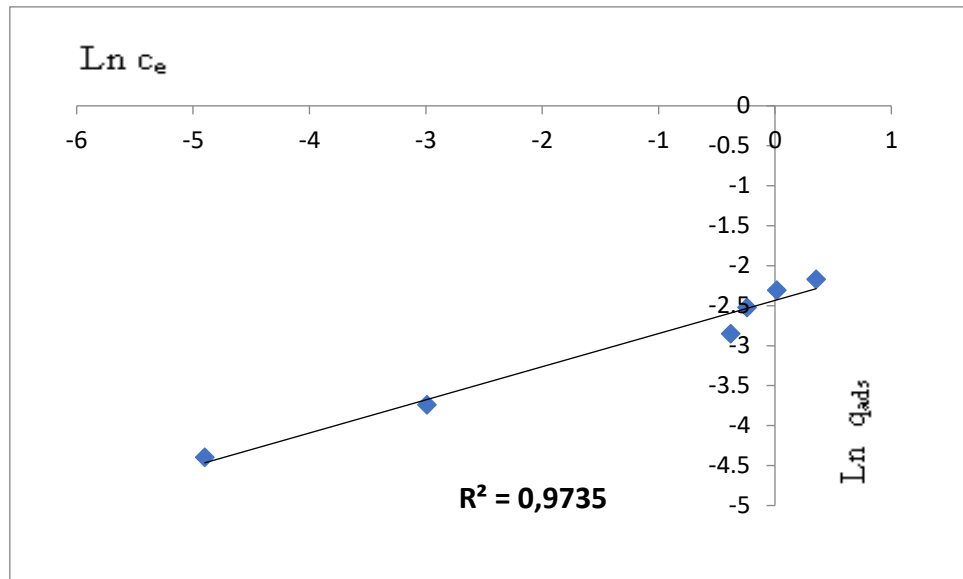


Figure III. 16: isotherme de Freundlich à 45°C

### III.11 Isotherme de Temkin :

L'équation de linéarisation du modèle de Temkin est :

$$Q_{ads} = [q_m (RT/ \Delta Q)]. \ln C_e + [q_m (RT/ \Delta Q)] \ln K_0$$

Sachant que :

$T = 298^\circ K$

$R = 8,314 \text{ J/mol } ^\circ K$

$\Delta Q$  : chaleur d'adsorption (KJ /mol).

$K_0$  : constante de Temkin (L/mg).

On trace la droite  $Q = f(\ln C_e)$  (figures III.17-III.18), puis on détermine les valeurs de  $\Delta Q$  et  $K_0$ .

#### ➤ Résultats et discussion :

Les valeurs de la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et de la constante  $K_0$  calculées sont regroupées dans le tableau(III.3).

Tableau III.3: valeurs des constantes de Temkin

Conditions	Paramètres de Temkin		
	$\Delta Q(\text{KJ/mol})$	$K_0$	$R^2$
25°C	56.93	0.648	0.85
35°C	22.09	0.719	0.96
45°C	5.70	0.80	0.84

Les résultats montrent que la chaleur d'adsorption ( $\Delta Q$ ) diminue avec l'augmentation de la température, indiquant que l'adsorption est exothermique.

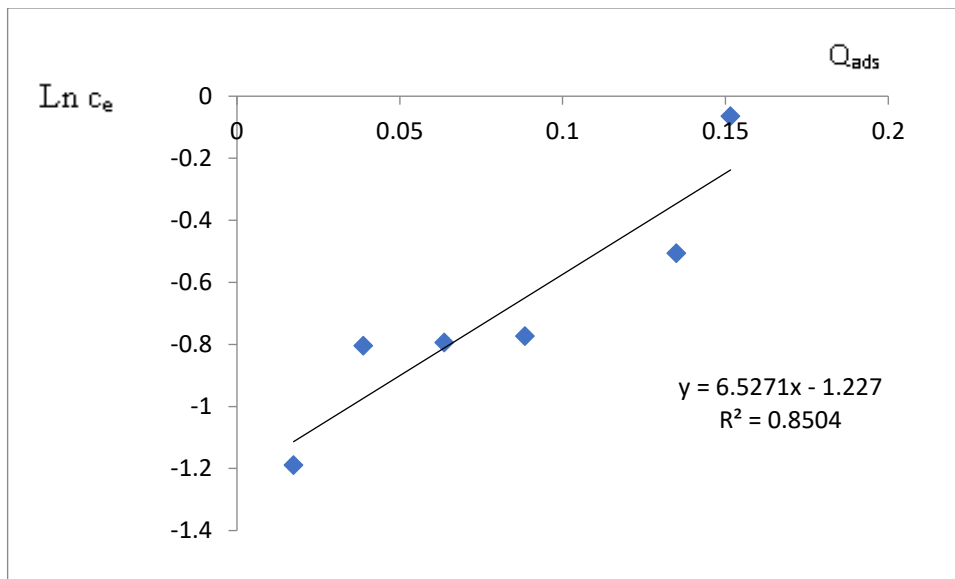


Figure III. 17: isotherme de Temkin à 25°C

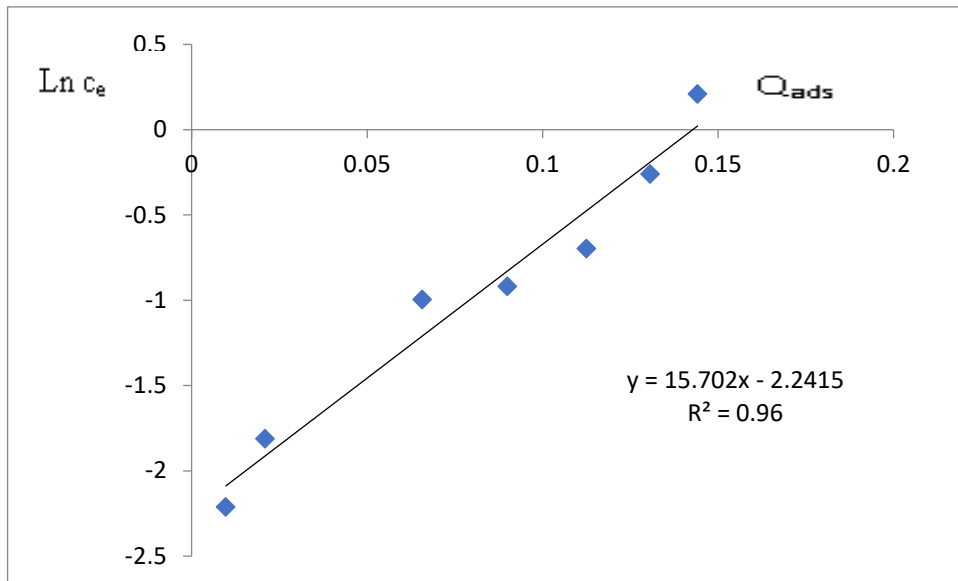


Figure III. 18: isotherme de Temkin à 35°C

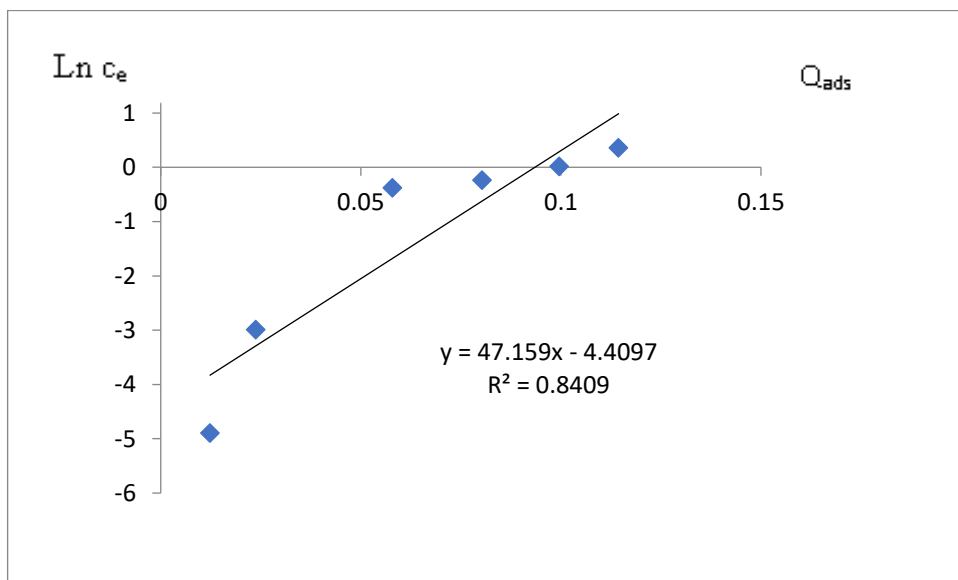


Figure III. 19: isotherme de Temkin à 45°C

## *Conclusion générale*

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de bleu de méthylène (BM) par adsorption sur un adsorbant naturel ; le caroube. En première partie, nous avons présenté les propriétés chimiques des colorants, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des différents type de colorants qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique.

Ensuite, nous avons présenté le procédé d'adsorption ainsi que les modèles thermodynamiques (Langmuir , Freundlich, ...) utilisés pour décrire ce phénomène.

Une étude préliminaire de l'influence de quelques paramètres d'expérimentation factorielle a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment. Ces facteurs retenus sont les suivants : la masse de l'adsorbant, la cinétique d'adsorption, et la température.

Cette étude a permis de fixer la masse optimale à 0.5 g de caroube naturel et un temps de contact de 20 minutes.

En travaillant sur l'adsorption de BM à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C), nous avons mis en évidence qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption. L'interaction entre les molécules d BM et de la surface de caroube est donc de nature physique..

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir, et Temkin. Les valeurs des constantes de Langmuir ont montré que les isothermes trouvées n'obéissent pas à ce modèle, tandis que celles de Freundlich indiquent une affinité entre la surface de caroube le BM .

D'après les valeurs de constante de Temkin, on a pu déduire que la réaction d'adsorption est exothermique.

### Références bibliographiques

- [1] Batzias F.A. et D.K. Sidoras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217. (2007).
- [2] Ghosh D. et K.G. Bhattacharya, Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295- 300. (2002).
- [3] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525- 531. (1997).
- [4] Robinson T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255. (2001).
- [5] Rouli M. et A.A. Vassiliadis, Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44. (2005).
- [6] Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.* 127, 111-119. (2007).
- [7] Oubagha. N; Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ; Thèse de Magister ; Université de Mouloud Mammeri Tizi ouzou; p17(2011).
- [8] Benaissa. A; Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle; thèse de Master; Université de Abou Bakr Balkaid, Tlemcen; p7-8. (2012)
- [9] Madoui.K ; Etude des propriétés optiques du colorant utilisé dans la conception des cellules photovoltaïques nanocristallines ; Thèse de Magister ; Université de Mentouri de Constantine ; p5(2007).
- [10] Raghuvanshi. P, Singh. R Kaushik. P; Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase; June, p35-43( 2004).
- [11] Reffas. A ; Etude de l'adsorption de colorant organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café; Thèse de doctorat ; Université de Mentouri de Constantine; p4-5. (2010)
- [12] Aliouche. S; Etude l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux; Thèse de Magister ; Université de Mentouri de Constantine; p19-20. (2007) .
- [13] Noureddine. B; L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté; thèse de doctorat; Université de Ibn zohr; p18. (2008) .

- [14] Harrlekas. F; Couplage des procédés membranaire aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des Rejets liquides de l'industrie de textile ; thèse de doctorat; Université de Nancy ; p33. (2008).
- [15] Lamri. N; Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par voie photochimique et par adsorption; Thèse de Magister ; Université de Mentouri de Constantine; p21. (2010).
- [16] Ala. A; Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux; thèse de magister ; Université de Mentouri de Constantine; p18, 32. (2009).
- [17] Eman.E; réactivités des surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ; thèse de doctorat; Université de Strasbourg; p48. (2011).
- [18] Jean. J ; Colorants textiles ; technique de l'ingénieur, Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, K350, (2003).
- [19] Baghriche. O; Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's ) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo ) en solution aqueuse; Thèse de Magister ; Université de Mentouri de Constantine; p21. (2010).
- [20] Seghairi. N ; Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite ; Thèse de Magister en Hydraulique; Université de Biskra; (1998).
- [21] Samios. S, Lekkas. T, Nikolaoun. A, Golfinopoulos. S; Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds; 210, p125–137. (2007).
- [22] Wan Ngah .S, M.A.K.M.Hanafiah, Yong.S; Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan–epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies; 65 ,p18–24. (2008).
- [23] Jeremy. P; Apports des technique analytiques couplées a la connaissance de la spéciation de l'uranium en conditions ; Thèse de doctorat ; l'école centrale Paris; p 28-29. (2009).
- [24] Cedric. D ; caractérisation physique et chimique des produits de l'assainissement pluvial; Thèse de doctorat ; Université de Poitiers ; p38. (2003) .
- [25] Aggoun. A; coagulation-floculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée a la microfiltration ; Thèse de magister; Université de Blida; p5. (2000) .
- [26] Moursalou. K ; extraction, caractérisation, réactivités chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotie-kpogame et leurs propriétés photodegradantes; Thèse de doctorat ; Université de Blaise Pascal; p4-5. (2010).

- [27] Laëtitia. D; Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al(III), Pb(II) et Zn(II) par des systèmes modèles; thèse de doctorat; Université de Lille ; p7. (2007).
- [28] Roger. G; Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution; Thèse de doctorat ; Université de Pierre; p28. (2010) .
- [29] Amin-Allami. A. , Thèse de doctorat, Montpellier II (1989).
- [30] Atkins. P.W; physical chemistry, 5Th Edition, Oxford university press, Oxford (1994).
- [31] Trompette. J.L ; Thèse de doctorat, université Montpellier II (1995).
- [32] Carrasco-Marin. F, Mueden. A, Centino. T.A, Stoeckli. F, Moreno-Castilla. C.J, Crowell. A.D; the solid grass interface., Edward Arnold L T D, London , vol.1 (1967).
- [33] Brunauer. S, Copeland.L.E, Kanto.D.L; The solid –gas Interface., Edward Arnold LTD, London,vol.1 (1967).
- [34] Gregg. S. J, Sing. K.W “Adsorption, surface area and porosity” Academic Press, London (1982).
- [35] IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry., Pure and Appl Chem, 57 (4), 603-619 (1985).
- [36] Carrasco-Marin. F, Mueden. A, Centino. T.A, Stoeckli. F, Moreno-Castilla. C.J, Crowell. A.D; the solid grass interface., Edward Arnold L T D, London , vol.1 (1967)
- [37] Liewellyn.P.L et al., Langmuir, 9, 1852-1856 (1993).
- [38] Talu. O., J.Phys .Chem.93, 7294-7298 (1989).
- [39] Steckli. F, Currit. L, Laederach. A Centeno .T.A., J. Chem. Soc , Faraday Trans, 90,3689 (1994).
- [40] Klint. J. H; surfactant aggregation. , Chapman and Hall., New York (1992).
- [41] Gibbs.J.W; Collected Works., Longmans-Green, London (1928).
- [42] Defay. R, Pi-igogine .I, Belleinans .A, Everett .D.H; Surface Tension and Adsorption., Longmans, London (1966).
- [43] Simon .C; Coagulation and Flocculation ., Bobié. B, éd, M. Dekker Inc., New York, Chap. 11 (1993).
- [44] Koopal. S; Studies in Surface Science and Catalysis., Dabrowski. A et Tertykh. V.A éd, Amsterd, vol. 99 (1996).
- [45] Lykiema .J; Solid / Liquid Dispersions., Academic Press, London (1987).
- [46] Tadros et al, ( 1968).
- [47] Stern. O, Z., Elektronichem, 30, 508 (1924).
- [48] Davis .J. A, James K.O, Lecicie .J.O., J. Colloid. Interface. Sci, 63, 480 (1978).

- [49] Gouy .G.C. J. Phys. Chem , 9, 457 (1910).
- [50] Stern. O, Z., Elektronikchem, 30, 508 (1924).
- [51] Davis et al, (1978).
- [52] Khalfaoui. A; Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels, Thèse de doctorat, Université de Mentouri de Constantine, p22(2012).
- [53] Osnick. J; Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués », Thèse de doctorat, Université de l'yon, (2009).
- [54] Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, Mémoire de d'ingénieure, Université Quisqueya, (2007).

## **Résumé**

La pollution des eaux usées par les colorants est un sérieux problème. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et par conséquent sur l'être humain. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. Le présent travail consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base de caroube (collecté dans la région de Khenchela) , pour éliminer un colorant cationique ; le bleu de méthylène . Les essais d'adsorption réalisés ont montré une élimination remarquable dès les 20 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la masse de l'adsorbant, le temps de contact, et la température a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur la poudre de caroube a atteint une quantité maximale d'adsorption de l'ordre de  $0,15 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $25^{\circ}\text{C}$  . L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la poudre de caroube.

**Mot clés:** bleu de méthylène , Eaux usées, pollution, Adsorption, Isothermes.

## **Abstract**

pollution of wastewater by dyes is a serious problem. This pollution can cause harmful effects on the environment and consequently on the human being. To reduce the harmful effects of these pollutants, several wastewater treatment processes, particularly physicochemical processes, are implemented, in particular the adsorption technique. The present work involves the use of a new biodegradable natural carob (collected in the region of Khenchela) to remove a cationic dye; methylene blue. The adsorption tests carried out showed remarkable elimination as early as the first 20 minutes. The influence of different experimental parameters such as adsorbent mass, contact time, and temperature was studied. The experimental results showed that the adsorption of Methylene Blue dye on the carob powder reached a maximum adsorption of the order of 0.15 mg / g at 25 ° C. The isothermal study has shown that the Freundlich model describes well the process of the adsorption of Methylene Blue on the carob powder.

**Key words:** methylene blue, Waste water, pollution, Adsorption, Isotherms.

## ملخص

يعد تلوث مياه الصرف بواسطة الأصباغ مشكلة خطيرة. هذا التلوث يمكن أن يسبب آثار ضارة على البيئة وبالتالي على الإنسان. للحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات ، يتم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف ، لا سيما العمليات الفيزيائية ، خاصة تقنية الإد مصاص. يتضمن العمل الحالي استخدام مادة ماصة جديدة- الخروب- قابلة للتحلل البيولوجي (التي تم جمعها في منطقة خنشلة) لإزالة الصبغة الكاثيونية. الميثيلين الأزرق. أظهرت اختبارات الامتزاز التي أجريت اختبارات ملحوظة في وقت مبكر من أول 20 دقيقة. تمت دراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة مثل الكتلة الممتزة ووقت الاتصال ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على مسحوق الخروب قد وصل إلى حد أقصى للامتصاص قدره 0.15 مغ / غ عند 25 درجة مئوية. وقد أظهرت الدراسة أن نموذج Freundlich يصف بشكل جيد عملية امتزاز الميثيلين الأزرق على مسحوق الخروب.

**الكلمات المفتاحية:** الميثيلين الأزرق ، مياه الصرف ، التلوث ، الامتزاز .

## Liste des tableaux

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

**Tableau III.1:** Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de BM

**Tableau III.2:** Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de BM

**Tableau III.3 :** valeurs des constantes de Temkin

# CHAPITR I

# LES COLORANTS

# CHAPITRE II

# L'ADSORPTION

# PARTIE PRATIQUE

# CONCLUSION GENERALE

# BIBLIOGRAPHIE

# INTRODUCTION GENERALE