

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER**

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Ingénierie & Gestion de l'Eau

*UTILISATION D'UN BIOPOLYMÈRE D'ORIGINE  
ANIMALE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX  
USEES*

Soutenu le .../07/2023

Réalisé par :

- ✓ **Eulmi Nacereddine Okba**
- ✓ **Khattab walid**
- ✓ **Bouselsal nafa**

Encadré par :

**Mme.SAKER Hilana**

Année Universitaire 2022- 2023

## **REMERCIEMENTS**

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et le miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer notre remerciement et nos respects à notre encadreur : **Dr.Saker Hilana.***

*Nos vifs remerciements et gratitude à tous nos enseignants ainsi que le personnel du département de génie des procédés.*

*Nous remercions particulièrement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Nous exprimons également notre gratitude à tous nos collègues pour leurs témoignages de sympathie et l'aide morale.*

*Enfin, nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicace*

*Je tien à dédie ce modeste travail qui est un mémoire de fin d'étude  
Surtout à mes chers parents ma mère KHMISSA et mon père SALAH  
qui ont eu  
confiance en moi et qui par leur présence et leur soutien, m'ont  
aidé à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de  
faire face aux obstacles de la vie.*

*A Ma petite sœur SANA Et mon petit frère ISLAM.*

*A MA grande sœur SOUMIA Et son fils IBRAIM,  
Et A toute magrande famille.*

*À tous mes chers amis et collègues durant le long de mes études, tous  
ceux  
qui me tiennent à cœur Et tous ceux qui m'ont soutenu de près ou  
de loin.*

*A tous mes enseignants durant mon parcours scolaire et  
universitaire.*

*Enfin, je dédie ce travail à notre encadreur, SAKERHILANA,  
grâce auquel nous avons pu accomplir ce travail.*

**okba**



## *Dédicace*

*J'ai le grand honneur de dédier ce travail à :*

*Ma très chère mère*

*Mon très cher père*

*A toute ma famille Khettab, petites et grands et surtout mes amis :  
Heitem ,Amine, Hamada, Hamza, Housseem,*

*Mes très chers frères et sœurs, Mes chers oncles*

*Toute ma famille, mes tantes, mes cousins et mes cousines.*

*A tous mes camarades des promos de 2<sup>ème</sup> année master ingénierie et  
gestion de l'eau 2022/2023.*

*A tous mes amis que j'ai connus dans ma vie*

*A tous les enseignants et toutes les enseignantes de génie des procédés  
chimiques*

*A tous ceux que j'aime*

**WALID**



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mon encadreur saķer hilana Pour la qualité de son encadrement :*

*Mes parents, grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands  
sacrifices ; ils ont pu*

*Créer le climat bienveillant et propice à la poursuite de mes études.*

*Mes sœurs et frères*

*La famille bouselsal*

*Toute mes amies et mes collègues*

*Tous mes enseignants de département des génie des procédés.*

*Nafa*

## RESUME

---

Les colorants rejetés dans les effluents liquides des industries textiles, constituent des polluants notoires en raison de leur biodégradabilité parfois extrêmement lente. Par conséquent, il est nécessaire de développer des méthodes efficaces pour éliminer ces polluants.

Le but de cette étude est de valoriser un résidu naturel par son application à l'élimination par adsorption d'un colorant (bleu de méthylène) présent dans l'eau. Dans cette étude, nous avons discuté plusieurs facteurs expérimentaux en commençant par définir les conditions d'adsorption (l'effet du temps, la masse, la concentration et l'acidité de la solution).

L'étude cinétique a montré que le modèle de pseudo-second ordre est bien adapté pour l'absorption du bleu de méthylène sur le biomatériau étudié. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich a été plus satisfaisant par rapport aux autres modèles pour la description du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le biopolymère étudié.

**Mots clés** : biopolymère, bleu de méthylène, élimination, adsorption, pollution.

## ABSTRACT

---

The dyes released in liquid effluents from the textile industries are notorious pollutants due to their sometimes extremely slow biodegradability. In this thesis, the compound methylene blue little harmful, and whose physicochemical properties are established. Therefore, it is necessary to develop effective and distinctive methods to eliminate these pollutants.

The aim of this study is to evaluate natural residues and their application to the adsorption removal of methylene blue (BM) dye present in water. In this study we have discussed several experimental factors starting by defining the adsorption conditions (the effect of time, mass, concentration and acidity of the solution).

The kinematic study shows that the pseudo-second order model is well suited for the absorption of BM on a studied biomaterials, the study of adsorption isotherms has shown that the model de Freundlich was more satisfactory compared to other models for the description of the adsorption process of BM on a studied biopolymer.

**Keywords:** biopolymere, methylene blue, elimination, adsorption, pollution.

الأصباغ التي يتم إطلاقها في النفايات السائلة من صناعات النسيج هي ملوثات معروفة بسبب قابليتها لتحلل البيولوجي البطيء للغاية في بعض الأحيان. لذلك، من الضروري تطوير طرق فعالة للقضاء على هذه الملوثات.

الغرض من هذه الدراسة هو تعزيز البقايا الطبيعية من خلال تطبيقها على إزالة الصبغة (الميثيلين الأزرق) الموجودة في الماء عن طريق امتزازها.

في هذه الدراسة ناقشنا العديد من العوامل التجريبية بدأ من تحديد ظروف الإمتزاز (تأثير الوقت والكتلة والتركيز والحموضة للمحلول) أظهرت الدراسة الحركية أن نموذج ترتيب الثانية الزائفة مناسب تماما لامتصاص أزرق الميثيلين على المادة الحيوية المدروسة.

أظهرت دراسة الامتزاز أن نموذج فراندليتس كان أكثر إرضاء من النماذج الأخرى في وصف عملية امتصاص البوليمر الحيوي المدروس لأزرق الميثيلين.

**الكلمات الرئيسية:** البوليمر الحيوي، أزرق الميثيلين، الامتزاز، الفصل، التلوث.

## Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

### CHAPITRE I

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES EAUX USEES ET LES COLORANTS

I.1.Introduction:.....	3
I.2.Généralités sur les eaux usées.....	3
I.3.Les types d’eaux usées.....	3
A- Les eaux usées domestiques.....	3
B- Les eaux usées agricoles.....	4
C- Les eaux usées naturelles.....	4
D-Les eaux usées microbiennes.....	4
E-Les eaux usées industrielles.....	5
I.4.Les principaux types de pollution.....	7
A-Pollution physique.....	7
B-Pollution chimique.....	7
C-Pollution biologique de l’eau.....	8
I.5.Paramètres de pollution de l’eau.....	8
A-Les paramètres physico-chimiques.....	8
A.1-Température.....	8
A.2-Odeur.....	9
A.3-Couleur.....	9
A.4-Matières en suspension (M.E.S).....	9
A.5. Débit.....	9
A.6. Turbidité.....	9
A.7. pH.....	9

## Sommaire

---

A.8. Conductivité .....	9
A.9. Oxygène dissous .....	9
A.10. Autres éléments .....	10
B. Les paramètres microbiologiques .....	10
B.1. Les indicateurs microbiens .....	10
I.6. Les colorants .....	11
I.6.1. Généralités .....	11
I.6.2. Classification .....	12
I.6.2.1. Classification chimique .....	12
I.6.2.2. Classification tinctoriales .....	15
I.6.3. Utilisations .....	15
I.6.4. Procédés de traitement des colorants .....	16
I.6.5. Choix de colorant (bleu de méthylène) .....	17
I.6.5.1. Utilisation du bleu de méthylène .....	17
I.6.5.2. Toxicité du bleu de méthylène .....	18
I.6.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé .....	18
I.6.6.1. Sur l'environnement .....	18
I.6.6.2. Les impacts dangereux sur la santé .....	19
I.7. Conclusion .....	19

## CHAPITRE II

### GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION ET LES ADSORBANTS

II.1. Introduction : .....	20
II.2. Définition de l'adsorption .....	20
II.3. Types de l'adsorption .....	21

## Sommaire

---

II.3.1. L'adsorption physique (physisorption).....	21
II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	21
II.4. Différents processus de transport dans les adsorbants(Mécanismes de transport).....	22
II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption .....	23
II.5.1. Influence de la température.....	23
II.5.2. Influence du pH.....	24
II.5.3. Concentration.....	24
II.5.4. Caractéristiques de l'adsorbat.....	24
II.5.5. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	25
La surface spécifique .....	25
La structure de l'adsorbant.....	25
□La polarité.....	25
II.6. Capacité d'adsorption.....	26
II.7. Cinétique d'adsorption .....	26
Le modèle de pseudo-premier-ordre.....	26
b- Le modèle de pseudo-second-ordre.....	27
II.8. Les isothermes d'adsorption.....	28
II.8.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	29
II.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption .....	30
II.8.2.1 Modèle de Langmuir .....	30
II.8.2.2 Modèle de Freundlich.....	31
II.8.2.3 Modèles d'Elovich .....	31
II.8.2.4 Modèle de Temkin .....	32
II.9. Application de l'adsorption .....	32
1. Purification de l'eau .....	33

## Sommaire

---

2. Purification de l'air.....	33
3. Séparation de gaz.....	33
4. Purification de produits chimiques et pharmaceutiques .....	33
5. Catalyse .....	33
6. Élimination des polluants .....	33
II.10. Généralité sur les adsorbants .....	33
II.10.1. Les critères de choix d'adsorbants industriels .....	34
II.10.2. Principaux adsorbants industriels .....	34
II.10. 3. Les propriétés physiques des adsorbants .....	34

### CHAPITRE III

#### MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction .....	38
III.2.Matériels et appareillage .....	38
III.2.1. Matériels .....	38
III.2.2. Appareillages .....	38
III.3. Méthode d'analyse-Spectrophotométrie UV-Visible.....	40
III.3.1.Principe de la spectrophotométrie UV-Visible:.....	40
III.3.2.Instrumentation .....	40
III.3.3. Procédure d'analyse :.....	40
III.3.4.Avantages de la spectrophotométrie UV-Visible .....	41
III.4. Produits Utilisée .....	42
III.5.Analyse chimique du biopolymère.....	44
III.5.1.La densité.....	44
III.5.2.Le taux d'humidité H .....	44
III.5.3.Le pH et la conductance .....	44

## Sommaire

---

III.5.4.Détermination du $pH_{ZPC}$ (pH au point de zéro potentiel charge) .....	45
III.6.Méthodologie expérimentale.....	45
III.6.1.Préparation de la solution de BM .....	45
III.6.2.Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{max}$ ).....	46
III.6.3.Détermination de la courbe d'étalonnage.....	46
III.6.4.Effet de la masse de l'adsorbant .....	47
III.6.5.Effet du temps de contact .....	48
III.6.6.Effet de pH.....	49
III.6.7.Effet de la température .....	49

## CHAPITRE IV

### Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	50
IV.2.paramètres chimiques de bioadsorbant utilisé .....	50
IV.3. Détermination du $P_{Hzpc}$ (PH au point de zéro potentiel charge).....	50
IV.4. Détermination de la courbe d'étalonnage de BM .....	51
IV.5.Effet des paramètres physico chimiques .....	52
IV.5.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	52
IV.5.2 Effet du temps de contact :.....	53
IV.5.3. Effet de la température : .....	55
IV.5.4.Effet de PH : .....	55
IV.6. Etude des isothermes d'adsorption du BM .....	56
Isotherme de Langmuir.....	57
Isotherme de Freundlich .....	58
Isotherme de Temkin.....	58
Isotherme d'Elovich .....	59

## Sommaire

---

IV.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	61
IV.7.1. Modèle du pseudo premier ordre : .....	62
IV.7.2. Modèle du pseudo second ordre .....	64
Conclusion générale .....	67
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	69

<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>N.P</b>
Figure I.1. : Structure moléculaire de bleu de Méthylène	17
Figure II.1: Phénomène d'adsorption et désorption	20
Figure. II.2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	23
Figure.II.3 :Représentation des différentes isothermes d'adsorption	29
Figure III.1. : Les appareille utilisées	39
Figure III.2 : Spectrophotomètre UV-visible	41
Figure III.6 : Solution mère de BM	46
Figure III.7: les solutions étalon de BM	47
Figure III.8 : expérience de la détermination d'effets de masse	48
Figure.IV.1 : Point de charge nulle	50
Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage de BM	51
Figure.IV.3 : Influence de la masse de l'absorbant sur le rendement d'élimination du colorant BM	52
Figure.IV.4 : Influence de la masse d'absorbant sur la quantité d'adsorption.	52
Figure.IV.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM à différentes concentration initial	54
Figure.IV.8 : Influence de la température sur l'adsorption du BM à différents concentration initial	55
Figure.IV.9 : Influence du pH sur l'adsorption du BM à différentes concentrations initiales	56
Figure IV.10 : Isotherme de Langmuir $(1/q_e)=f(1/C_e)$	57
Figure IV.11 : Isotherme de Langmuir $(C_e/q_e)=f(q_e)$	57
Figure IV.12 : Isotherme de Freundlich	58
Figure IV.13 : Isotherme de Temkin	59
Figure IV.14 : Isotherme d'Elovich	59
Figure IV.15 : Cinétique du pseudo premier ordre à différents concentration initiale	64
Figure IV.16 : Cinétique du pseudo second ordre à différents concentration initiale	65

<b>LISTE DES TABLEAU</b>	<b>N.P</b>
Tableau I.1: valeurs limites des paramètres des rejets des effluents liquides industriels	6
Tableau I.2. : Principaux groupements chromophores et auxochromes	12
Tableau I.3. : Classification chimique des colorants	13
Tableau I.4. : Procédés de traitement des colorants	16
Tableau.II.1: Comparaison des deux types d'adsorption	22
Tableau.IV.1 : paramètres chimiques de bioadsorbant	50
Tableau.IV.2 : paramètres de l'isotherme de Langmuir	57
Tableau.IV.3 : paramètres de l'isotherme de Freundlich	58
Tableau.IV.4: paramètres de l'isotherme de Temkin	58
Tableau.IV.5: paramètres de l'isotherme de Elovich	59
Tableau.IV.6: Comparaison du résultat d'isothermes	60
Tableau.IV.7: Comparaison du résultat des cinétiques	65

## LISTE DES ABREVIATIONS

**M.E.S** : Matière en suspension

**QT**: Capacité d'adsorption de l'adsorbant ( $mg/g$ )

**CO**: Concentration initiale du substrat ( $mg/l$ )

**CT**: Concentration du substrat à l'instant  $t$  ( $mg/l$ )

**Ce**: Concentration à l'équilibre ( $mg/l$ )

**M** : Masse d'adsorbant ( $g$ )

**V**: Volume de la solution ( $litre$ )

**k1** : La constante de vitesse de la réaction d'adsorption du premier ordre( $mn-1$ )

**k2** : la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre ( $g/mg.mn$ )

**qe**: La quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg/g$ )

**qt** : La quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $mg/g$ )

**qm**: La quantité d'adsorption maximale ( $mg/g$ )

**KL**: La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir( $l/mg$ )

**KF** : Constante de Freundlich

**bt**: Constante de Temkin liée à la chaleur de sorption ( $j/mol$ )

**at** : Constante de l'isotherme de Temkin ( $l/mg$ )

**RG**: Constante des gaz parfaits ( $J/mol K$ )

**T** : Température ( $^{\circ}K$ )

**A** : absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$

**I0** : L'intensité du faisceau de référence

**I** : L'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire ( $l/mol.cm$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$

**C** : Concentration molaire de l'espèce absorbante ( $mol/l$ )

**L**: L'épaisseur de la cuve ( $Cm$ )

**BM** : Bleu de méthylène

**CI** : La concentration de la solution mère ( $mg.l-1$ )

**C2** : La concentration à préparer ( $mg.l-1$ )

**V1** : Le volume prélevé de la solution mère  $ml$

**V2** : Le volume de la solution à préparer  $ml$

**pHzpc** : Point de zéro potentiel charge

% **Ads** Pourcentage d'adsorption %r

**ppm** : partie par million

**Z** : numéro atomique

**DCO** : demande chimique en oxygène

**DBO** : Demande biochimique ou biologique en oxygène

**Kcal** : Kilo calories

**C°** : degré Celsius

**Ceq** : concertation d'équilibre

**Qe** : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant

**IF**:infrarouge

**Abs**:Adsorption

**µm** : Micromètre

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**Uv** : ultra-violet

## Introduction générale

---

L'eau disponible pour les humains, et pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible.

Ainsi, l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde comme dans les pays d'Afrique.

En effet, le développement considérable des activités industrielles s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets dont certains sont polluants. Les industries du textile, du papier, du cuir et de plastiques utilisent et consomment d'importantes quantités d'eau pour colorer leurs produits.

A ce jour, ces industries dont la production mondiale est de 800 000 t.an<sup>-1</sup>[1], utilisent une variété de colorants chimiques dont une fois rejetés dans l'environnement, engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Ces colorants sont parfois ardu à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables, donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration.[2]

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation.

Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques.

Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.[3]

Dans ce travail, on a utilisé un déchet naturel comme adsorbant, en raison de son efficacité, son coût, son accessibilité et son abondance.

## Introduction générale

---

Le but de ce travail, consiste à évaluer la capacité d'adsorption de ce biopolymère. Et pour cela on a répartie notre mémoire en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la pollution des eaux et les colorants.
- Le deuxième chapitre aborde le procédé d'adsorption, son mécanisme, différents facteurs influençant ce processus, ainsi que les équations utilisées dans l'étude de ce phénomène..
- Dans la troisième partie, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales, propres à l'élimination du colorant.
- La dernière partie, présente tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du bleu méthylène (BM) par le biomatériau, telle que le pH, la température, concentration du bleu de méthylène, les modèles des isothermes et la cinétique d'adsorption [4] [5].

# **CHAPITRE I**

## **GÉNÉRALITÉS SUR LES EAUX USEES ET LES COLORANTS**

### **I.1.Introduction:**

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi d'accroître ses ressources en eau, dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l'échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale. Par conséquent il est peut-être utile de discuter, ne serait-ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment [6].

### **I.2.Généralités sur les eaux usées**

Les eaux usées, aussi appelées effluents liquides, sont des eaux polluées par des polluants physiques ou chimiques ou biologiques et se sont des eaux qui ont été altérées par l'activité humaine. Il peut ainsi s'agir d'eaux polluées provenant des usines ou d'eau de ruissellement provenant d'un parc de stationnement. Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et Industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Elles englobent également les eaux de pluies et leurs charges polluantes [7].

### **I.3.Les types d'eaux usées**

Les types d'eaux usées peuvent commodément être regroupés en :

#### **A-Les eaux usées domestiques**

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisses appelées eaux grises et de toilette chargées de matières organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires .Des eaux de cuisine qui contiennent des matières minérales en suspension provenant du lavage des légumes, des substances alimentaires à base de matières organiques (glucides, lipides, protides) et des produits détergents, Des eaux de buanderie contenant principalement des détergent [46].

En Algérie, la pollution journalière produite par une personne utilisant de 150 à 200 litres d'eau est évaluée [8] :

- De 70 à 90 g de matières en suspension.
- De 60 à 70 g de matières organiques.

- De 15 à 17 g de matières azotées.
- 4 g de phosphores.
- Plusieurs milliards de germes pour 100 ml.

### **B- Les eaux usées agricoles**

L'agriculture constitue la première cause des pollutions diffuses. Les pollutions d'origine agricole englobent à la fois celles qui ont trait aux cultures (pesticides et engrais) et à l'élevage (lisiers et purins) [9].

Les eaux usées des établissements agricoles concernent toutes les eaux impropres à la consommation ayant fait l'objet d'une utilisation ou ayant subi une transformation, et qui proviennent directement ou indirectement de leurs activités. Dans le cas d'un établissement d'élevage ces eaux comprennent [47] :

- Les eaux de lavage du matériel de traite et du réservoir à lait.
- Les eaux de lavage du pis (vache, chèvre, brebis).
- Les eaux d'évier.
- Les eaux utilisées lors du nettoyage des planchers, des installations, des instruments et des camions de transport.

### **C-Les eaux usées naturelles**

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique  $CO_2$  qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule  $H_2CO_3$ . On comprend ainsi qu'une concentration de  $CO_2$  dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [10].

### **D-Les eaux usées microbiennes**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection

des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [11].

### **E-Les eaux usées industrielles**

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales [12].

**Tableau I.1 :** valeurs limites des paramètres des rejets des effluents liquides industriels [13].

N°	Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites, anciennes installations
1	Température	°C	30	30
2	Ph	-	6,5 -8,5	6,5-8,5
3	MES	Mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	15
11	Fluorures et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5

#### **I.4. Les principaux types de pollution**

##### **A-Pollution physique**

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau, qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau), les matières flottables (plus légères que l'eau) et les matières non séparables (de même densité que l'eau)[14].

La pollution physique désigne l'autre type de pollution, telle que la pollution thermique due aux températures élevées qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz et la pollution radioactive[15].

##### **B-Pollution chimique**

La pollution chimique de l'eau est due essentiellement aux déversements des polluants organiques et des sels de métaux lourds par les unités industrielles.

L'enrichissement des sols pour intensifier l'agriculture par diverses catégories d'engrais et de pesticides est également à l'origine de la pollution chimique des sources et des nappes souterraines[16].

Les polluants chimiques sont classés en cinq catégories[16].

- ✓ Les polluants chimiques dits indésirables (nitrate, les composés phosphorés et les sels ammoniacaux).
- ✓ Les polluants chimiques toxiques.
- ✓ Les pesticides et produits apparentés.
- ✓ Les hydrocarbures.
- ✓ Les détergents.

### **C-Pollution biologique de l'eau**

Un grand nombre de microorganismes peut proliférer dans l'eau qui sert d'habitat naturel ou comme un simple moyen de transport pour ces microorganismes.

L'importance de la pollution dépend également des conditions d'hygiène des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques.

Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient ou qui sont transportés dans l'eau sont : les bactéries, les virus, les parasites et les champignons. On parle ainsi de pollution bactérienne, virale ou parasitaire [17].

### **I.5.Paramètres de pollution de l'eau**

#### **A- Les paramètres physico-chimiques**

##### **A.1-Température**

La température est un facteur écologique important du milieu. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique). Certains rejets présentent des écarts de température importants avec le milieu récepteur : ce sont par exemple, les eaux de refroidissement des centrales nucléaires thermique induisant ainsi une forte perturbation du milieu [18].

Il est important de connaître la température de l'eau avec précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels, etc. [19].

**A.2-Odeur**

L'eau d'égout fraîche a une odeur fade qui n'est pas désagréable, par contre en état de fermentation, elle dégage une odeur nauséabonde [20].

**A.3-Couleur**

La coloration d'une eau peut être soit d'origine naturelle, soit associée à sa pollution. La coloration d'une eau est donc très souvent synonyme de la présence de composés dissous et corrélativement la présence de solutés induit une coloration qui ne se limite pas au seul domaine du visible [17].

**A.4-Matières en suspension (M.E.S)**

Il s'agit de matières non solubilisées. Elles comportent des matières organiques et des matières minérales [21].

**A.5. Débit**

Le principal intérêt de la mesure du débit est le fait qu'il permet de quantifier la pollution rejetée par l'intermédiaire de << l'équivalent habitant >> qui exprime le volume d'eau usée moyen déversé par habitant et par jour [20].

**A.6. Turbidité**

La turbidité est liée à la présence plus ou moins importante de matières en suspension d'origine minérale ou organique [22].

**A.7. PH**

Le pH d'une eau représente son acidité ou alcalinité. Les eaux usées domestiques sont généralement neutres ou basiques, de (6 à 9), donc elle n'influe pas sur le pH de milieu récepteur mais les affluents industriels constituent un facteur très important dans la modification de la valeur de pH [23].

**A.8. Conductivité**

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence ; dans le milieu ; des ions qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations [24].

**A.9. Oxygène dissous**

L'oxygène est toujours présent dans l'eau. Sa solubilité est en fonction de la pression partielle dans l'atmosphère et de la salinité. La teneur de l'oxygène dans l'eau ne dépasse

rarement 10 mg/l. Elle est fonction de l'origine de l'eau ; l'eau usée domestique peut contenir de 2 à 8 mg/l [20].

### **A.10. Autres éléments**

#### *Azote*

C'est un élément qui se trouve sous forme ammoniacale ou organique ou inorganique (ammoniaque, nitrate, nitrite) : il constitue la majeure partie de l'azote total. L'azote contenu dans les eaux résiduaires domestiques a essentiellement une origine urinaire. On estime à environ 13mg/jour la quantité d'azote rejetée par un adulte.

L'azote est l'un des éléments qui favorisent la prolifération d'algues[25].

#### *Phosphore*

L'apport journalier de phosphore est d'environ 4g par habitant. Il est dû essentiellement au métabolisme de l'individu et l'usage de détergent. Les rejets varient d'ailleurs suivant les jours de la semaine [26].

#### *Métaux lourds*

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux usées urbaines à l'état de trace. Des concentrations élevées sont en général révélatrices d'un rejet industriel. Leur présence est nuisible pour l'activité des micro-organismes donc elle perturbe le processus d'épuration biologique [27].

### **B. Les paramètres microbiologiques**

Les eaux usées contiennent tous les micro-organismes (champignons, helminthes, protozoaires, bactéries et virus) dont certains sont pathogènes. La présence de coliformes et de streptocoques témoigne d'une contamination fécale de ces eaux qu'il est impératif d'épurer pour préserver le milieu naturel [28].

#### **B.1. Les indicateurs microbiens**

On présente les germes indicateurs principaux, à savoir, les coliformes totaux, les coliformes fécaux et les streptocoques fécaux :

##### *Les coliformes totaux (CT)*

Ces coliformes sont des bâtonnets, anaérobie facultatif, gram(-) non sporulant. Ils sont capables de croître en présence de sels biliaires et fermentent le lactose en produisant de l'acide et du gaz en 48 heures à des températures de 35 à 37°C [23]. Ils

regroupent les germes *Echrichia*, *Citrbacter*, *Klébsiella*, *Yersinia*, *Serratia*, *Rahnella*, et *Buttiauxella* [29].

### ***Lescoliformesfécaux(CF)***

Ce sont des bâtonnets gram(-), aérobies et facultativement anaérobies, non sporulant, capables de fermenter le lactose avec production d'acide et de gaz à 36 et 44°C en moins de 24 heures. Ceux qui produisent de l'indole dans l'eau peptonée contenant du tryptophane à 44°C, sont souvent désignés sous le nom d'Escherichia Coli bien que le groupe comporte plusieurs souches différentes (*Citrobacter*, *freudii*, *Entérobacter* aérogènes, *Klebsiella pneumoniae*... etc.) [29].

### ***Streptocoques fécaux (SF)***

Ces bactéries appartiennent à la famille de stréptococcaceae au genre streptococcus et au groupe sérologique D de Lance Field.

Ils sont définis comme des cocci sphériques légèrement ovales, gram positifs. Ils se disposent le plus souvent en diplocoques ou en chainettes, se développent le mieux à 37°C et ils possèdent le caractère homoférmementaire avec production de l'acide lactique sans gaz [30].

## **I.6. Les colorants**

### **I.6.1. Généralités**

Les colorants étaient tous extraits de produits d'origine végétale comme l'indigo (colorant bleu), l'alizarine (colorant rouge) et le liteoline (colorant jaune). Mais d'autres étaient d'origine animale comme le pourpre de phéniciens extrait du mollusque *Murex Brandaris*; le rouge de cochenille et de kermès obtenus à partir d'insectes[31].

L'utilisation par l'homme de substances colorées, pour modifier l'aspect extérieur de son environnement, remonte à une période reculée. Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, l'état embryonnaire de la chimie en particulier de la chimie organique, a limité la gamme des colorants utilisés par l'homme. Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique donc les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure [32].

De manière générale, les colorants sont constitués d'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, par transmission ou par diffusion[47].

**Tableau I.2.** : Principaux groupements chromophores et auxochromes[33].

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

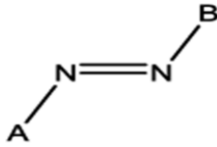
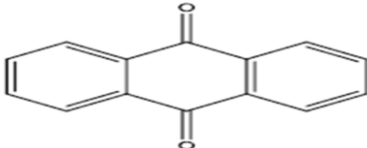
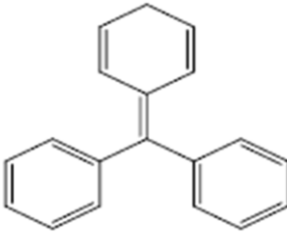
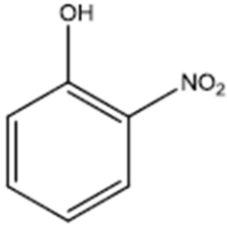
### I.6.2. Classification

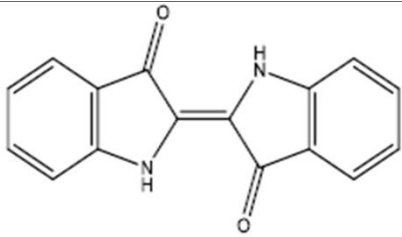
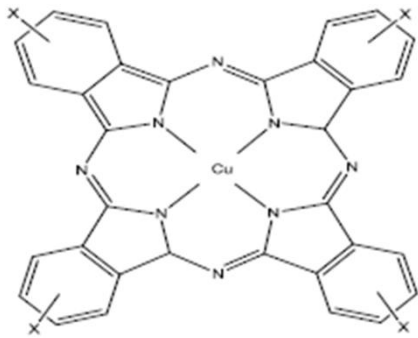
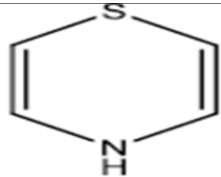
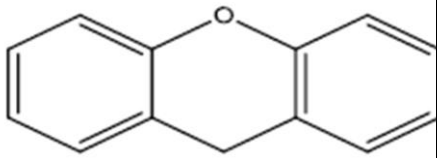
Les principes de classifications les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### I.6.2.1. Classification chimique

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

Tableau I.3. : Classification chimique des colorants [33].

Colorants	Caractéristiques	Structure
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence du groupe fonctionnel azoïque(N=N).</li> <li>Toxiques, cancérigènes récalcitrants aux traitements biologiques.</li> <li>Constituent 50% de la production mondiale des colorants.</li> </ul>	
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les plus importants après les colorants azoïques.</li> <li>Forme générale dérivée de l'anthracène.</li> </ul>	
Polyméthines	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence de groupements hétérocycliques donneur et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyéthynique.</li> </ul>	
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>Présence d'un groupe nitro (NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyl ou groupes aminés).</li> <li>Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>	

Indigoides	<p>-Forme générale dérivée de l'indigo.</p> <p>-Résistance remarquable aux traitements de lavage.</p> <p>-Faible solidité à la lumière.</p>	
Phtalocyanines	<p>-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.</p> <p>-Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</p>	
Thiazines	<p>-Présence d'un anneau de quatre carbones, un atome de soufre et un atome de soufre.</p>	
Xanthènes	<p>-Intense fluorescence.</p> <p>-Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</p>	

### **I.6.2.2. Classification tinctoriales[34]**

#### ***Les colorants acides ou anioniques***

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates.

#### ***Les colorants directs***

Les colorants directs ou substantifs, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence des groupes sulfonates.

#### ***Les colorants cationiques***

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solidité à l'eau. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et d'excellentes solidités.

#### ***Les colorants au soufre***

Sont insolubles dans l'eau. Ainsi, leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leucodérivé, qui de surcroît présente de l'affinité pour les fibres.

#### ***Les colorants réactifs***

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. L'existence d'une liaison covalente colorant-fibre permet d'obtenir des teintures présentant d'excellentes solidités.

#### ***Les colorants azoïques insolubles***

Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques.

#### ***Les pigments***

Ne sont pas vraiment des colorants. Ils sont insolubles dans l'eau, ne présentent aucune affinité pour les matières textiles et ne peuvent être appliqués à la surface des fibres qu'en les fixant à l'aide d'un liant. Cependant, les pigments ne peuvent être ignorés, car leur utilisation est en augmentation non seulement dans le domaine de l'impression textile, mais également en teinture.

### **I.6.3. Utilisations**

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés[35] :

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

#### I.6.4.Procédés de traitement des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. On résume ces techniques dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.4. :** Procédés de traitement des colorants. [36].

Procédés Physiques	-Adsorption	-Charbon actif -Zéolite -Fibres -Microfiltration
-Techniques membranaires	-Ultrafiltration -Nano filtration -Osmose	
Procédés Chimiques	-Hydrogénation catalytique	-NaHPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
-Techniques d'oxydation avancée	-Ozonation -Photocatalyse	
Procédés physico-chimiques	-Coagulation-Floculation	- Al Fe <sub>2</sub> 2(SO (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .14H .9H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O
-Electrocoagulation	-Electrode Fe <sup>+2</sup> , Al <sup>+3</sup>	

### I.6.5. Choix de colorant (bleu de méthylène)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB).

Le bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine et est un colorant cationique [37].

Il existe comme une poudre verte foncée, il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté[38]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [37].

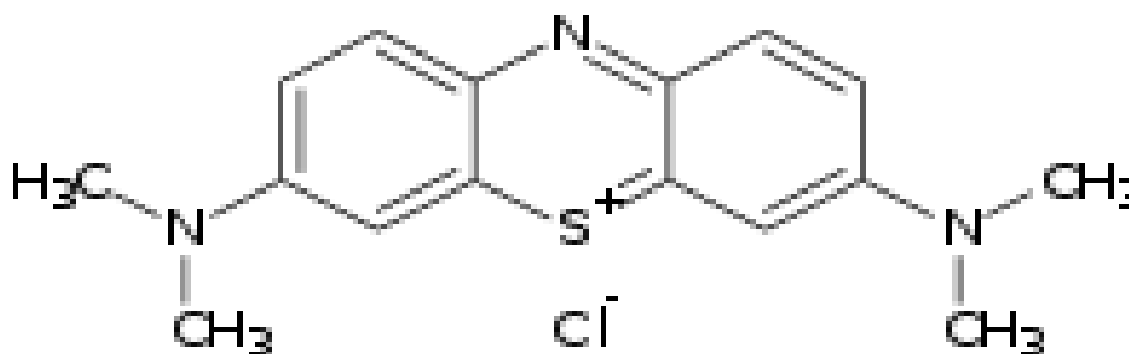


Figure I.1. : Structure moléculaire de bleu de Méthylène[37].

Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, violet de méthylène C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO, rouge de méthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S, 2(HCl), la base libre du bleu deméthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SOH [39].

#### I.6.5.1. Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, lamédecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélère la réduction des méthémoglobines.

- Antiseptique [40].
- Un antirhumatisme[38].
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [41].

### I.6.5.2 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer, néanmoins, des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux[42].

L'exposition aigue à ce produit causera [43]:

- **Exposition externe** : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- **Par l'inhalation** : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- **Par l'ingestion** : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

### I.6.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

#### I.6.6.1-Sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans au contraire spécifiquement des constituants toxiques.

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de

synthèse est évaluée à 700.000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetés lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées [44].

#### **I.6.6.2-Les impacts dangereux sur la santé**

Ces dangers sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale [44].

#### **I.7.Conclusion**

D'après cette revue bibliographique, il est évident que la pollution de l'environnement constitue un problème mondial. En effet, cette pollution est principalement due à l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, qui contiennent des colorants, sont responsables de nuisances considérables, car la plupart de ces colorants sont toxiques et non biodégradables. De plus, l'article aborde les différents types de colorants, les dommages qu'ils causent à l'homme et à la nature, ainsi que les méthodes de traitement de ces colorants. Il convient de noter que la méthode d'adsorption est la méthode de traitement la plus couramment utilisée pour éliminer les colorants.

## **CHAPITRE II**

# **GÉNÉRALITÉSSUR L'ADSORPTION ET LES ADSORBANTS**

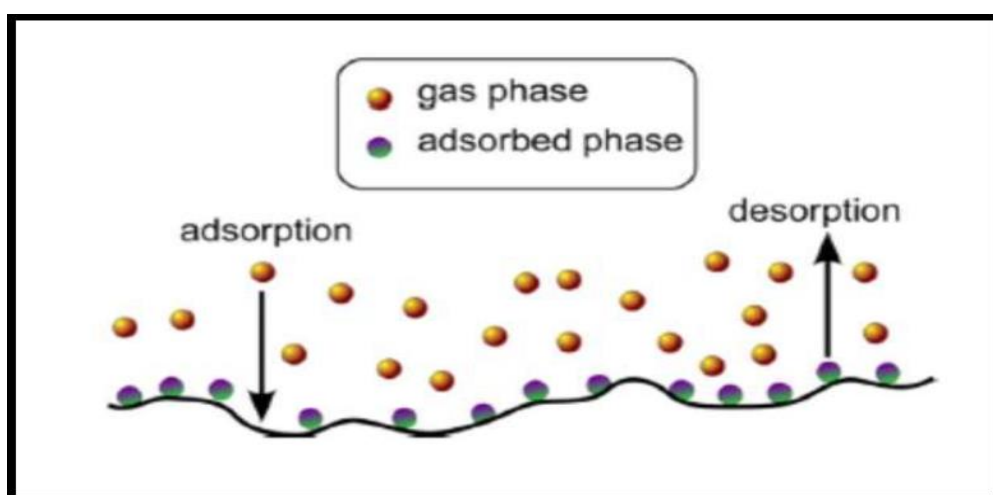
### II.1. Introduction :

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Elles sont souvent conduites en lit fixe, de manière cyclique. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz. Dans le domaine du traitement des liquides, ces procédés sont utilisés pour le séchage, l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels, l'élimination des composés organiques volatiles. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique. [48]

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption

### II.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un processus de surface par lequel des molécules, des ions ou des particules solides sont piégés ou retenus sur la surface d'un matériau solide, liquide ou gazeux, appelé adsorbant. Cette adhésion peut être causée par des forces de Van der Waals, des interactions électrostatiques ou des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'adsorption est différente de l'absorption, qui est un processus de pénétration des molécules ou des ions à l'intérieur d'un matériau, comme dans le cas de l'absorption d'eau par une éponge.



**Figure II.1:** Phénomène d'adsorption et désorption

### II.3. Types de l'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.[49]

#### II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

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<sup>-1</sup>. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou VAN DER WAALS.

L'adsorption physique est largement utilisée dans diverses applications industrielles et environnementales, telles que la purification de l'eau, la séparation des gaz, la purification de l'air et la catalyse. Les matériaux adsorbants couramment utilisés comprennent le charbon actif, la silice gel et les zéolithes.

#### II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal.mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal.mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbât sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption

L'adsorption chimique est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la purification de l'eau et de l'air, la catalyse, la chimie analytique, l'électrochimie et la science des matériaux. Les adsorbants couramment utilisés pour l'adsorption chimique incluent le charbon actif, les résines échangeuses d'ions, les zéolithes, les oxydes métalliques et les polymères fonctionnels.

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères.

L'ensemble de ces critères est regroupé dans le Tableau

Tableau.II.1: Comparaison des deux types d'adsorption. [50]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1à10 Kcal.mol <sup>-1</sup>	>10 Kcal.mol <sup>-1</sup>
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

#### II.4. Différents processus de transport dans les adsorbants (Mécanismes de transport)

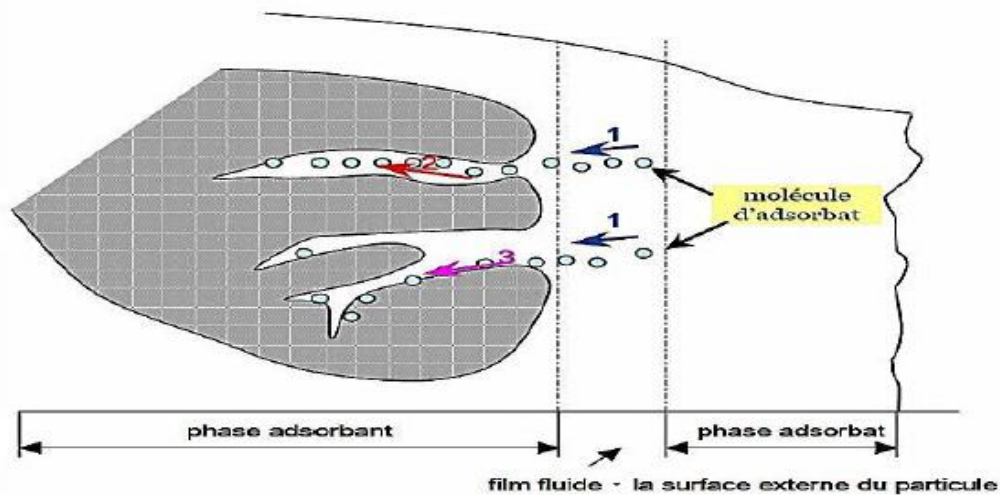
La cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes [51].

**-Transfert de matière externe (résistance de surface)** : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques.

**-Transfert de matière interne (macroporeux)** : les molécules diffusent de la surface des grains vers le centre à travers les macros pores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide. Les transferts de matière macroporeux ont lieu à l'échelle macroscopique d'un grain d'adsorbant. Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire.

**-Transfert de matière interne (microporeux)** : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption).

**-Cinétique d'adsorption intrinsèque** : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent, il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport.



**Figure. II.2:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain. [50]

### II.5. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

#### II.5.1. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique. [52]

### II.5.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations. [52]

### II.5.3. Concentration

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.

### II.5.4. Caractéristiques de l'adsorbat

#### □ Taille des molécules

La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre des pores d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. [53]

#### □ Solubilité

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique. [53]

#### □ Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. [53]

### □ Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact. [53]

### II.5.5. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

### □ La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.[54]

### □ La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.[54]

### □ La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant.[54]

### II.6. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [55, 56]

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m_{\text{adsorbant}}} \quad (\text{II .1})$$

Sachant que :

**Q<sub>ads</sub>** : Capacité d'adsorption du support (**mg.g<sup>-1</sup>**).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat à **t = 0** en (**mg.L<sup>-1</sup>**)

**C<sub>eq</sub>** : Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption en (**mg.L<sup>-1</sup>**)

**V** : Volume de la solution (litre) et **m** : Masse du support (**g**).

### II.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre) et le modèle cinétique de pseudo-second ordre.[57]

#### Le modèle de pseudo-premier-ordre

La vitesse d'adsorption de l'adsorbat est donnée par l'équation de Lagergren sous la forme[58] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II .2})$$

Où

**k<sub>1</sub>** (mn<sup>-1</sup>) : est la constante de vitesse de la réaction d'adsorption du premier ordre.

**q<sub>e</sub>** (mg/g) : est la quantité adsorbée à l'équilibre.

$qt$  (mg/g) : est la quantité adsorbée à l'instant  $t$ .

$t$  (mn) : est le temps de contact.

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

$$qt = (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{II .3})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II .4})$$

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

En traçant  $qt = f(t)$  à partir de l'équation originale (Eq.3).

En traçant  $\ln (q_e - qt) = f(t)$  à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq.4).

Le graphe de  $\ln (q_e - qt)$  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

Ce modèle est donné par l'expression suivante [58]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - qt)^2 \quad (\text{II .5})$$

Où :

$k_2$  (g/mg.mn) est la constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre.

$qt$  (mg/g) est la quantité adsorbée au temps  $t$ .

$q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre.

$t$  (mn) est le temps de contact.

Après intégration on obtient.

$$\frac{1}{q_e - qt} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{II.6})$$

D'où :

$$qt = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad (\text{II.7})$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right] \quad (\text{II. 8})$$

$$\left(\frac{1}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right) \cdot \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (\text{II. 9})$$

$$\left(\frac{1}{t}\right) = \left(\frac{k_2 \cdot (q_e)^2}{q_t}\right) - (k_2 \cdot q_e) \quad (\text{II. 10})$$

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

En traçant  $qt = f(t)$  à partir de l'équation originale (Eq.5). En traçant  $t/qt = f(t)$  à partir de la transformée linéaire de l'équation originale (Eq.6)

Le graphe de  $t/qt = f(t)$  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.mn

## II.8. Les 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.[59]

### II.8.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.[60,61]

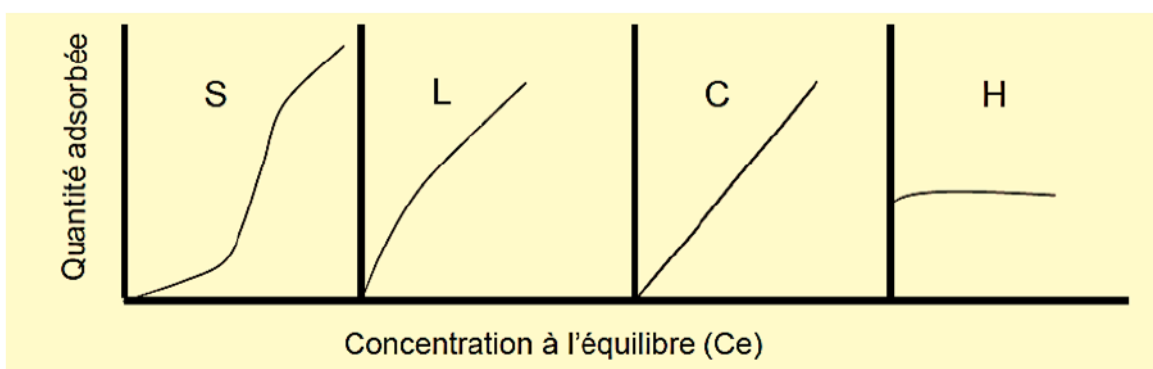


Figure.II.3 :Représentation des différentes isothermes d'adsorption.[61]

## II.8.2 Modèles des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques).[62]

### II.8.2.1 Modèle de Langmuir

Le modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses initiales sont [60] :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $q_m$ ).
- tous les sites actifs sont identiques.
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est représenté par la relation suivante [61] :

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_l \cdot c_e}{(1 + k_l \cdot c_e)} \quad (\text{II .11})$$

Où

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/l) ;

$q_m$  : est la quantité d'adsorption maximale (mg/g) ;

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

$KL$  : est la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir.

L'équation de Langmuir peut être écrite aussi sous cette forme :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot c_e + \frac{1}{k_l \cdot q_m} \quad (\text{II .12})$$

On détermine la valeur de la capacité maximum d'adsorption de la monocouche  $q_m$  et la constante de Langmuir  $K_L$  en traçant la droite :  $\frac{c_e}{q_e} = f(c_e)$

### II.8.2.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant, il est défini par la relation suivante [63] :

$$q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II .13})$$

$K_F$  et  $n$  sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption. La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite sous forme logarithmique selon la relation suivante :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Lo} \quad (\text{II .14})$$

### II.8.2.3 Modèles d'Elovich

Pour cet auteur, le nombre sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption. Pour que cette hypothèse soit envisageable, il faut imaginer une adsorption à plusieurs couches .A l'équilibre on arrive à :

$$\frac{q_e}{q_m} = K E C_e \exp\left(-\frac{q}{q_m}\right) \quad (\text{II-17})$$

Avec  $q_e$  la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_m$  la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre,  $C_e$  la concentration à l'équilibre et  $Key$  la constante d'équilibre d'Elovich.

#### II.8.2.4 Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [64] :

$$q_e = B (aC_e) \quad (\text{II .18})$$

Linéairisée sous la forme :

$$q_e = \frac{R_g T}{b_t} \ln a_t + \frac{R_g T}{b_t} \ln c_e \quad (\text{II .19})$$

Où

**bt**: constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol).

**at**: constante de l'isotherme de Temkin (L/mg).

**Rg** : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

**T**: température (K).

**Ce**: concentration à l'équilibre (mg/L).

**B = RT / bt**: la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption (J/mol).

#### II.9. Application de l'adsorption

L'adsorption est une technique utilisée dans de nombreuses applications industrielles, notamment pour la purification de l'eau et de l'air, la séparation de gaz, la purification de produits chimiques et pharmaceutiques, la catalyse et l'élimination des polluants. Voici quelques exemples d'applications de l'adsorption :

**1. Purification de l'eau :** L'adsorption est utilisée pour éliminer les impuretés, les matières organiques et les métaux lourds de l'eau potable. Les matériaux adsorbants couramment utilisés dans cette application comprennent le charbon actif, la zéolite et la résine échangeuse d'ions.

**2. Purification de l'air :** L'adsorption est utilisée pour éliminer les polluants atmosphériques tels que les gaz toxiques, les vapeurs organiques et les odeurs. Les matériaux adsorbants couramment utilisés dans cette application comprennent le charbon actif et les zéolithes.

**3. Séparation de gaz :** L'adsorption est utilisée pour séparer des mélanges de gaz en utilisant des matériaux adsorbants sélectifs pour différents gaz. Cette technique est utilisée dans l'industrie pétrolière et gazière pour séparer les gaz naturels et pour la production d'oxygène à partir de l'air.

**4. Purification de produits chimiques et pharmaceutiques :** L'adsorption est utilisée pour éliminer les impuretés des produits chimiques et pharmaceutiques. Les matériaux adsorbants couramment utilisés dans cette application comprennent la silice gel et les résines échangeuses d'ions.

**5. Catalyse :** L'adsorption est utilisée comme étape importante dans les réactions catalytiques. Les catalyseurs peuvent être des matériaux adsorbants tels que les zéolithes, qui ont des pores de taille spécifique pour permettre une réaction chimique spécifique.

**6. Élimination des polluants :** L'adsorption est utilisée pour éliminer les polluants de l'environnement tels que les métaux lourds, les hydrocarbures, les pesticides et les produits chimiques industriels. Les matériaux adsorbants couramment utilisés dans cette application comprennent le charbon actif, la zéolite et la résine échangeuse d'ions.

### II.10. Généralité sur les adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles.

Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées.[66]

### II.10.1. Les critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont[64] :

- haute capacité d'adsorption.
- grande efficacité.
- sélectivité élevée.
- résistance physique.
- inertie chimique.
- aptitude à être régénéré facilement.
- prix peu élevé.

### II.10.2. Principaux adsorbants industriels

Les principaux adsorbants industriels sont[67] :

- les Argiles et terre décolorantes.
- les Gels de silice.
- L'alumine et bauxite activées.
- Les tamis moléculaires.
- Les Charbon actifs.
- Le Noir animal (obtenu par la carbonisation d'os).

### II.10.3. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques[64] :

- porosité interne ;

- fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac.
- masse volumique apparente de la couche en vrac.
- masse volumique de la particule.
- masse volumique vraie.
- surface spécifique des pores.
- rayon moyen des pores.
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

**CHAPITRE III**  
**MATERIELS ET METHODES**

## **CHAPITRE III MATÉRIELS ET MÉTHODES**

---

### **III.1. Introduction**

Les points développés dans ce chapitre font le tour de la procédure expérimentale suivie pour la réalisation de notre travail, on y trouve essentiellement la liste du matériel et appareillages utilisés, la méthode suivie pour la préparation de l'adsorbant, le déroulement des expériences et la méthode d'analyse choisie.

### **III.2. Matériels et appareillage**

#### **III.2.1. Matériels**

- Bêchers (1000 ml, 250 ml).
- Fioles (1000 ml, 250 ml, 100ml, 50 ml).
- Verre de montre.
- Pipettes graduée.
- Eprouvette graduée.
- Entonnoirs.
- Tubes à essai.
- Barreaux magnétique.
- Papier filtre.
- Tamis.
- Cristalliseur.
- Spatule.
- Pissette.
- Seringue.

#### **III.2.2. Appareillages**

- Thermomètre.
- pH mètre.
- Centrifugeuse type CL008- CYAN.
- Une balance analytique type AUW220D-SHIMADSU.
- Jar-test (LOVIBOND).
- Spectrophotomètre UV-visible type SHIMADZU (UV 1900i ).
- Agitateur magnétique chauffant.
- Etuve.

## CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES



L'étuve



JAR-TEST



La centrifugeuse



Le pH mètre

La figure III.1. : Les appareille utilisées.

### III.3. Méthode d'analyse-Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière par une substance dans la gamme des ultraviolets (UV) et du visible. Cette technique est largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques tels que la chimie, la biochimie, la pharmacologie, l'environnement et la science des matériaux.

#### III.3.1. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible :

Lorsqu'une substance est soumise à une lumière UV ou visible, elle absorbe une partie de l'énergie lumineuse à des longueurs d'onde spécifiques. Cette absorption est due aux transitions électroniques des molécules constituant la substance. La quantité d'énergie absorbée dépend de la concentration de la substance dans l'échantillon et de sa capacité à absorber la lumière à une certaine longueur d'onde.

#### III.3.2. Instrumentation :

Un spectrophotomètre UV-Visible est l'instrument de base utilisé pour effectuer des mesures spectrophotométriques. Il se compose généralement d'une source lumineuse (lampes à décharge ou diodes électroluminescentes), d'un monochromateur (pour sélectionner la longueur d'onde souhaitée), d'une cuve d'échantillon transparente (généralement en quartz) et d'un détecteur de lumière (photodiode ou photomultiplicateur).

#### III.3.3. Procédure d'analyse :

1. Préparation de l'échantillon : L'échantillon doit être préparé selon les protocoles appropriés, par exemple dilution dans un solvant approprié ou extraction d'une substance d'intérêt.
2. Réglage du spectrophotomètre : Le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde appropriée pour l'analyse. Certains instruments permettent de balayer automatiquement différentes longueurs d'onde pour obtenir un spectre d'absorption complet.
3. Calibration du spectrophotomètre : Avant chaque utilisation, il est important de calibrer le spectrophotomètre à l'aide d'étalons de référence pour s'assurer de sa précision.
4. Mesure de l'absorbance : L'échantillon est placé dans la cuve d'échantillon transparente, qui est ensuite insérée dans le spectrophotomètre. La lumière traverse l'échantillon, et le détecteur

## CHAPITRE III MATÉRIELS ET MÉTHODES

mesure l'intensité de la lumière transmise. L'absorbance est calculée à partir de cette mesure à l'aide de la loi de Beer-Lambert, qui relie l'absorbance à la concentration de la substance dans l'échantillon.

5. Analyse des données: Les données d'absorbance obtenues peuvent être utilisées pour construire un spectre d'absorption, identifier les pics d'absorption caractéristiques, quantifier la concentration d'une substance inconnue en utilisant une courbe d'étalonnage préalablement établie, ou effectuer d'autres analyses spécifiques.

### III.3.4. Avantages de la spectrophotométrie UV-Visible:

- Large gamme d'applications dans divers domaines scientifiques.
- Mesures rapides et relativement simples à effectuer.
- Grande sensibilité et précision pour quantifier la concentration des substances absorbantes.
- Utilisation de cuves d'échantillon



Figure III.2 : Spectrophotomètre UV-visible.

L'absorbance  $A$  de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation (III.1):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$A$  : absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

$I_0$  : l'intensité du faisceau de référence ;

## CHAPITRE III MATRIELS ET METHODES

---

**I** : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration en polluant dans l'échantillon est déduite de l'absorbance à l'aide de la loi de Beer-Lambert (équation III.2) :

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

: Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde  $\lambda$ .

**C** : concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l).

: L'épaisseur de la cuve (cm).

Le détecteur du spectrophotomètre utilisé étant saturé pour une absorbance supérieure à 3, il est nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leurs dosages.

### III.4. Produits Utilisée

- Le bleu de méthylène (BM)
- L'hydroxyde de sodium (NaOH)
- L'acide chlorhydrique (HCl)
- Chlorure de sodium (NaCl)

### III.5. Analyse chimique du biopolymère :

#### III.5.1. La densité

Les différentes matières ne se comportent pas toutes de la même façon vis-à-vis de l'eau. Certaines flottent comme le liège, d'autres coulent comme la roche. Pour définir les différentes façons de flotter (plus ou moins bien) ou de couler (plus ou moins vite), un indicateur est créé : la densité.

Pour définir la densité d'un matériau, nous avons placé 1 g (m) du biomatériau dans une éprouvette graduée puis nous avons noté le volume observé (v).

.La densité, notée d, s'exprime par :

$$d = \frac{\rho_m}{\rho_{eau}} \text{ (III.3)}$$

Sachant que :

- $\rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3$
- $\rho_m = \frac{m}{v}$

- Alors densité devienne  $d(g/cm^3) = \frac{m}{v}$

### III.5.2. Le taux d'humidité H

On a séché 1g ( $m_i$ ) de biopolymère dans une étuve à 100°C pendant 24h puis on a pesé le matériau séché ( $m_f$ ). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante :

$$H = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \text{ (III.4)}$$

### III.5.3. Le pH et la conductance

ON a met 1g de notre biomatériau dans 100 ml d'eau distillée en agitation pendant 24h. Après on mesure le pH et la conductivité du liquide surnageant.

## **CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES**

---

### **III.5.4.Détermination du pHz<sub>PC</sub> (pH au point de zéro potentiel charge)**

Des volumes de 50 ml d'une solution de NaCl(0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le pH de chacune des solutions est ajusté à un pH initial variant de 2 à 11 (2.5, 3, 4, 5 6, 7, 8, 9, 10, 11) par ajout de HCL(1M)ou de NaOH concentré (1M).Pour éviter le changement de volume une masse de 0,15 g de biosorbant est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixé. Ces derniers sont soumis à une agitation magnétique (250 trs/min) durant 24 heures à 20 °C. Après ce temps d'agitation, le pH (final) de chaque solution est mesuré. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur la figure **IV.1**

### **III.6.Méthodologie expérimentale**

#### **III.6.1.Préparation de la solution de BM**

Pour préparer une solution de bleu méthylène avec une concentration de 1 g/L, on a eu besoin des éléments suivants :

- 1 g de bleu méthylène
- 1 litre d'eau distillée

Voici comment on a procédé :

- 1.** On a mesuré avec précaution 1 gramme de bleu méthylène à l'aide de la balance. On a veillé à utiliser un verre de montre propre et sec pour éviter toute contamination.
- 2.** On a versé l'eau distillée dans une fiole jaugée propre et gradué d'une capacité d'au moins 1 litre. On s'est assuré que la fiole est propre pour éviter toute interférence avec la solution.
- 3.** On a ajouté le bleu méthylène préalablement pesé dans la fiole contenant l'eau distillée. On a mélangé doucement la solution et continuez jusqu'à ce que le bleu méthylène soit complètement dissous dans l'eau. On a veillé à ce qu'il n'y ait pas de grumeaux restants dans la solution.
- 4.** Enfin, on a enveloppé la fiole avec un papier d'aluminium et on l'a placée dans un endroit sombre à l'abri de la lumière et du soleil.

## CHAPITRE III MATRIELS ET METHODES

---

On s'est assuré de manipuler le bleu méthylène avec précaution, car il peut tacher les vêtements et les surfaces. Il est également recommandé de porter des gants et des lunettes de sécurité lors de la manipulation des produits chimiques.



**Figure III.6 :** Solution mère de BM

### III.6.2. Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{max}$ )

Avant d'entamer l'étude cinétique sur le colorant, il est nécessaire de déterminer ( $\lambda_{max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

La longueur d'onde maximale d'absorption de BM est observée pour **663 nm**.

### III.6.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage pour le colorant par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'ondes maximale d'adsorption, La courbe

## CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES

---

d'étalonnage du colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant, donc on a besoin de déterminer la courbe d'étalonnage pour le colorant. Pour cela on a préparé plusieurs solutions à partir de la solution mère selon l'équation de la dilution suivante :

$$C_1.V_1=C_2.V_2(\text{III.5})$$

Avec :

$C_1$  : la concentration de la solution mère ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_2$  : la concentration à préparer ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V_1$  : le volume prélevé de la solution mère(L).

$V_2$  : le volume de la solution à préparer (L).



**Figure III.7: les solutions étalon de BM.**

En utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde maximum pour la solution colorée, on obtient la courbe d'étalonnage tracé dans le chapitre qui suit.

### III.6.4.Effet de la masse de l'adsorbant

La variation de la masse d'adsorbant a une influence importante sur le processus d'adsorption. La masse d'adsorbant fait partie des facteurs affectant les propriétés d'adsorption car elle détermine le degré d'adsorption.

## CHAPITRE III MATRIELS ET METHODES

Dans notre expérience on a préparé 1L de solution à concentration de 10g mg/l de colorant BM .Ensuite, on a versé 200 ml de cette solution dans 5 béchers. Par la suite, on a ajouté à chaque bécher une quantité de notre biopolymère (0.1g, 0.2g, 0.5g, 1g ; 2g), et on les a placés dans un jar-test pendant 90 min avec une vitesse d'agitation de 250 Tours/min. Après cela, nous avons prélevé un échantillon de chaque bécher pour les mettre à une centrifugation pendant 15 min. Enfin, nous avons analysé ces échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre UV.



**Figure III.8 :** expérience de la détermination d'effets de masse.

### III.6.5.Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les le biopolymère étudié, est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'agit du temps à partir duquel la concentration du soluté dans la solution ne varie plus.

Pour prépare 5 ppm à partir de 1g/l (solution mère) on prend 5 ml de la solution mère et on ajuste avec l'eau distillée jusqu' a 1 litre. On a agité dans le jar-test pendant (5, 10, 20, 30, 40,50, 60, 70, 80, 90) min avec une vitesse d'agitation 250 tours/m. Après, nous avons prélevé les échantillons de chaque bécher et les avons soumis à une centrifugation. Par la suite, les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

Nous avons répété la même procédure pour les solutions de 10ppm, 20ppm, 50ppm, 100ppm.

### **III.6.6.Effet de pH**

Le pH initial des solutions colorées 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 d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 5ppm du colorant BM à différentes valeurs de pH (2, 4, 6, 8 et 10) avec 0.5g/L d'adsorbant à 25 °C. L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCL) ou de la base (NaOH), après on a agité pendant 50 min dans le jar-test. Après cela, nous avons prélevé les échantillons de chaque bécher et les avons soumis à une centrifugation. Par la suite, les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

Nous avons répété la même procédure pour les solutions de 10ppm, 20ppm, 50ppm, 100ppm.

### **III.6.7.Effet de la température**

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption a été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Pour étudier l'influence de la température sur le rendement d'élimination du colorant BM, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 20, 30, 40 et 60 °C sur un agitateur pour une concentration de 5ppm, 10ppm, 20ppm, 50ppm, 100ppm du colorant réagit avec 0.5 g/l d'adsorbant .

**CHAPITRE IV**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

### IV.1. Introduction

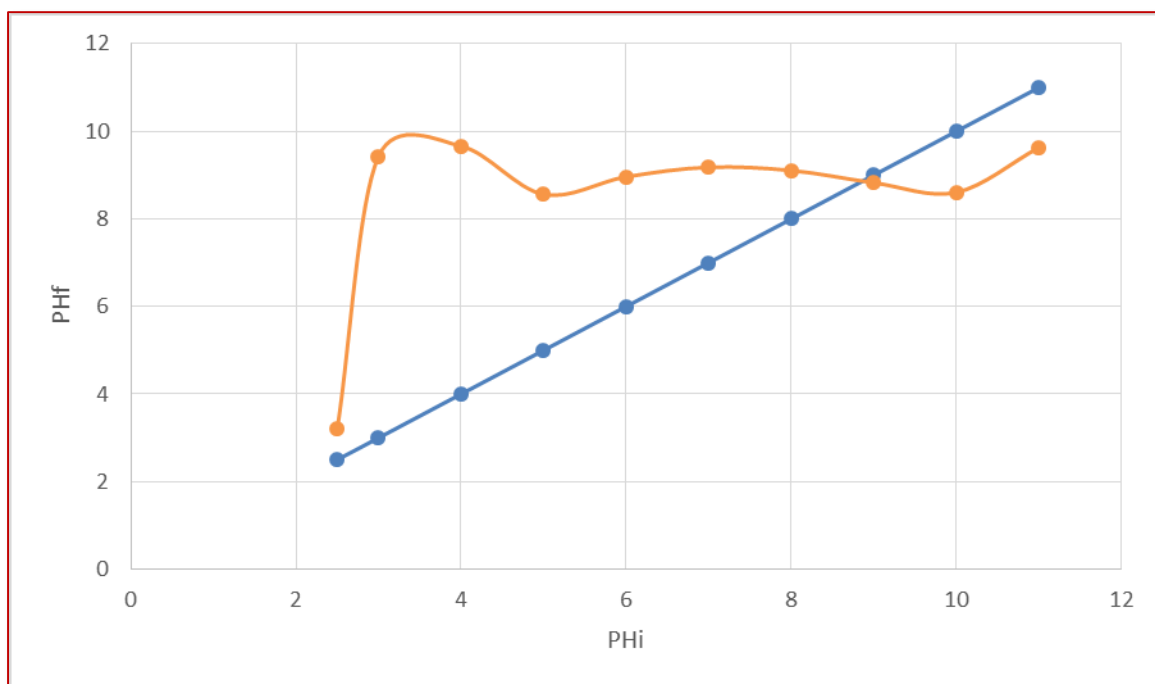
Ce chapitre présente et discute tous les résultats expérimentaux obtenus. En effet, le programme expérimental mené a porté sur l'étude de l'adsorption d'un colorant cationique spécifique, le bleu de méthylène, en tant que polluant organique, sur un bioadsorbant issu d'un déchet naturel.

### IV.2. Paramètres chimiques de bioadsorbant utilisé

**Tableau.IV.1** : Paramètres chimiques de bioadsorbant.

Paramètres	pH	Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Humidité (%)
Résultat	8.35	447	0.5	6

### IV.3. Détermination du pHzpc (pH au point de zéro potentiel charge)



**Fig.IV.1** : Point de charge nulle

### Discussion des résultats

Le pH du point de charge nulle, notée  $pH_{pzc}$ , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du bioabsorbant est nulle. Sa valeur a été déterminée par la méthode décrite dans le chapitre III. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.1 alors, on note  $pH_{pzc} = 8,83$ .

En fonction des résultats montrés sur la figure IV.1, on note qu'à des valeurs de pH faibles ( $pH_i \leq pH_{pzc}$ ), la surface de l'adsorbant sera entourée de plus d'ions positifs que négatifs ce qui favorise l'adsorption des molécules anioniques, et à des valeurs de pH élevées ( $pH_i \geq pH_{pzc}$ ), la surface de l'adsorbant sera entourée de plus d'ions négatifs que positifs ce qui améliore l'adsorption des molécules cationiques sur le bioabsorbant.

#### IV.4. Détermination de la courbe d'étalonnage de BM

Pour tracer la courbe d'étalonnage (figure IV.2), on a réalisé une série des dilutions successives (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 mg/L) à partir de la solution mère (1g/L). Puis on a mesuré l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats sont présentés par la courbe ci-dessous.

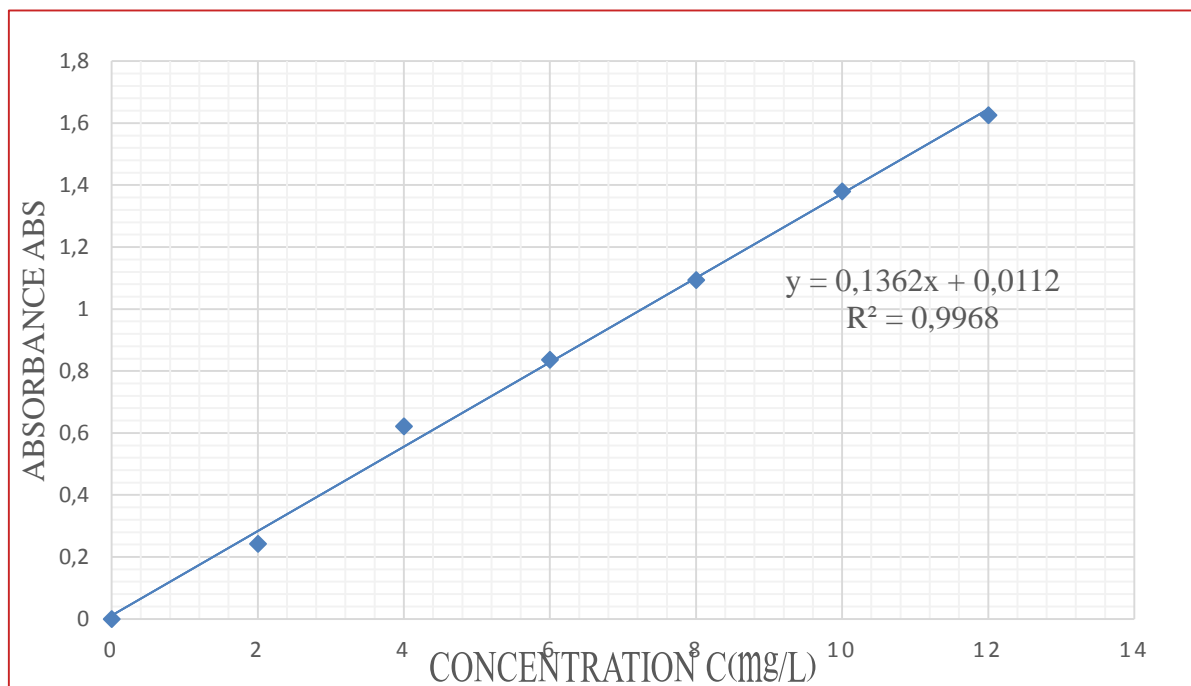


Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage de BM.

## IV.5. Effet des paramètres physico chimiques

### IV.5.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'adsorption du bleu de méthyle sur la biomasse étudiée a été réalisée à différentes conditions opératoires : la masse optimale, la temps contacte, la température, le pH.

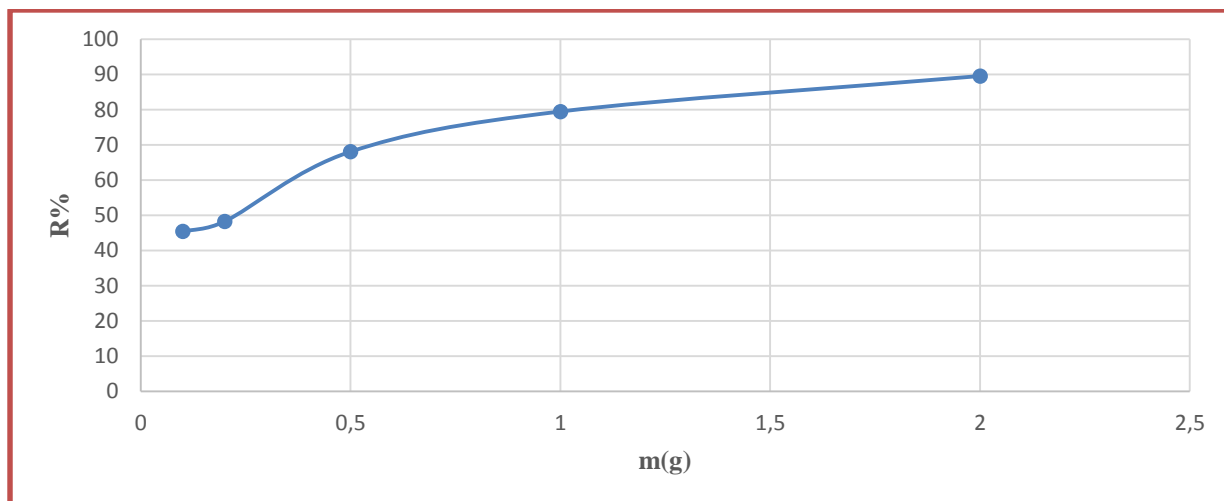


Fig.IV.3 : Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du colorant BM ( $C_0 = 10$  ppm, volume de la solution = 200mL, vitesse d'agitation=250 tr/min, temps de contact= 90 min et  $T=20^\circ\text{C}$ ).

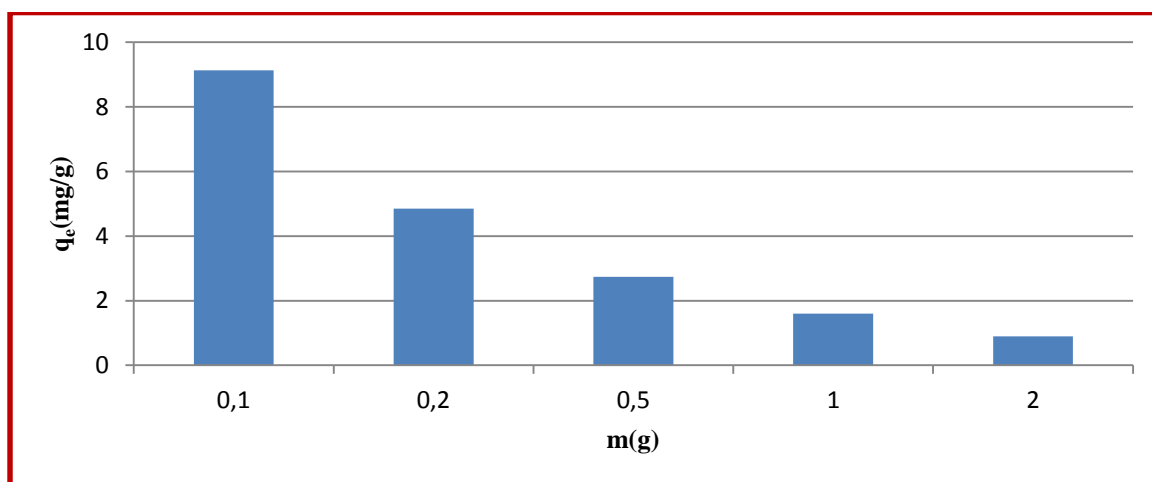


Fig.IV.4 : Influence de la masse d'adsorbant sur la quantité d'adsorption.

### **Discussion des résultats**

D'après les informations fournies dans la figureIV.3, il semble y avoir une relation entre la masse de l'adsorbant et le taux d'élimination du colorant. La figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

Ce comportement suggère que l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites d'adsorption disponibles. En d'autres termes, une plus grande quantité d'adsorbant permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Cependant, il est important de noter que cette relation atteint un palier de saturation.

Cela suggère que tous les sites de la surface des adsorbants sont saturés à partir de ces valeurs de masse, et l'ajout supplémentaire d'adsorbant n'apporte pas d'amélioration supplémentaire dans l'élimination du colorant. Il est donc important de trouver un équilibre entre la quantité d'adsorbant utilisée et l'efficacité d'élimination souhaitée, afin d'optimiser le processus d'adsorption

D'après les expériences réalisées, la quantité de 0,5g a été choisie car elle permet d'obtenir un rendement satisfaisant tout en utilisant la plus petite quantité d'adsorbant possible.

#### **IV.5.2. Effet du temps de contact**

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du BM par notre biomtériau est illustrée par la figure ci-après :

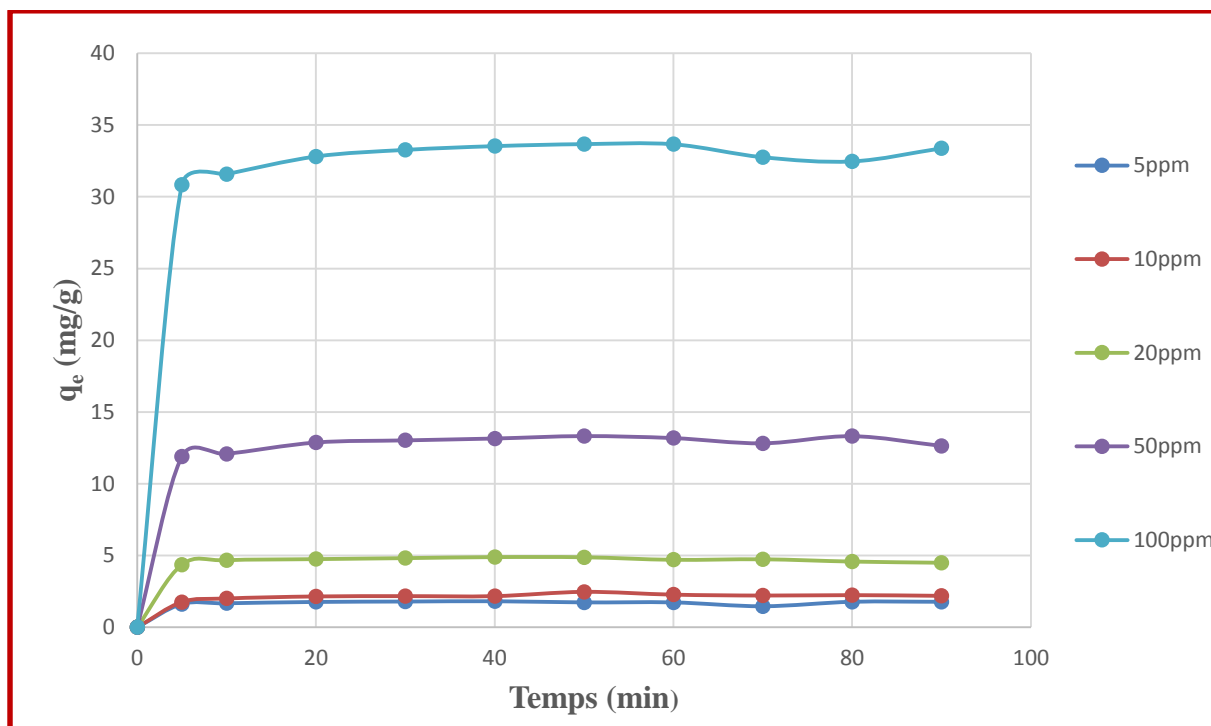


Fig.IV.7 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM à différentes concentration initial. (Volume = 200mL, vitesse d'agitation=250 tr/min, m=0,5g et T=20°C).

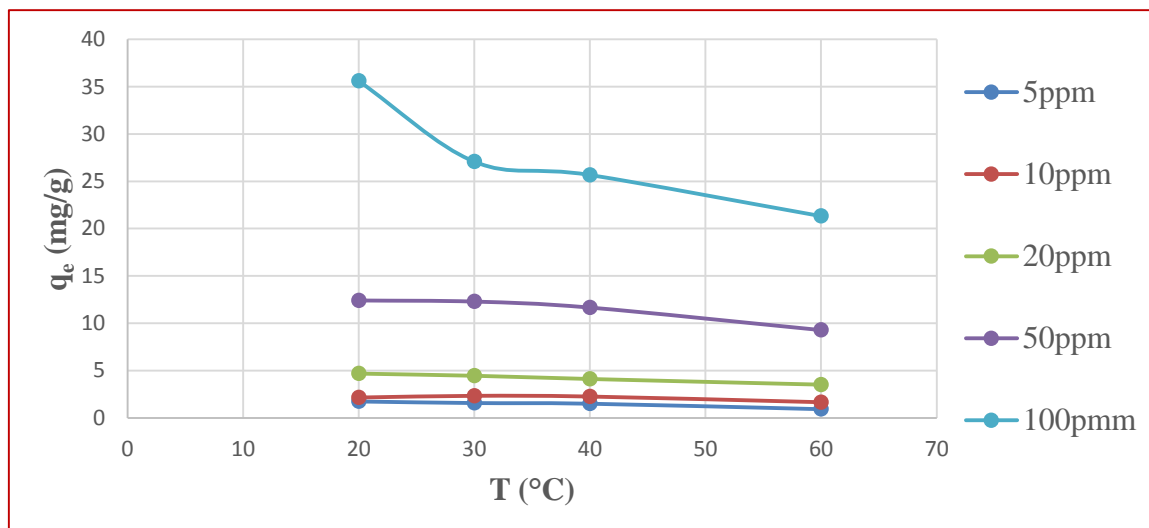
### Discussion des résultats

On observe que la quantité adsorbée est très rapide et atteint son maximum pendant les premières 5 minutes. Ensuite, elle devient plus lente avec le temps jusqu'à elle atteint un état d'équilibre. Ces valeurs correspondent à la quantité adsorbée maximale (1,818 mg/g pour 5 ppm), (2,470 mg/g pour 10 ppm), (4,892 mg/g pour 20 ppm), (13,324 mg/g pour 50 ppm) et (33,667 mg/g pour 100 ppm) pendant un temps de contact absorbant-absorbât égal à 40 min pour les solutions diluées de concentration 5 mg/L et 20 mg/L, et 50 min pour le reste des solutions.

Cette cinétique d'adsorption est due à l'adsorption du colorant de bleu de méthylène à la surface externe des adsorbants pendant la période initiale de contact. Lorsque l'adsorption à la surface externe atteint le point de saturation, le colorant se diffuse dans les pores du bio adsorbant puis il est adsorbé par la surface interne du bio adsorbant.

#### IV.5.4. Effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène est représentée sur la figure IV.8.



**Fig.IV.8 :** Influence de la température sur l'adsorption du BM à différents concentration initial.

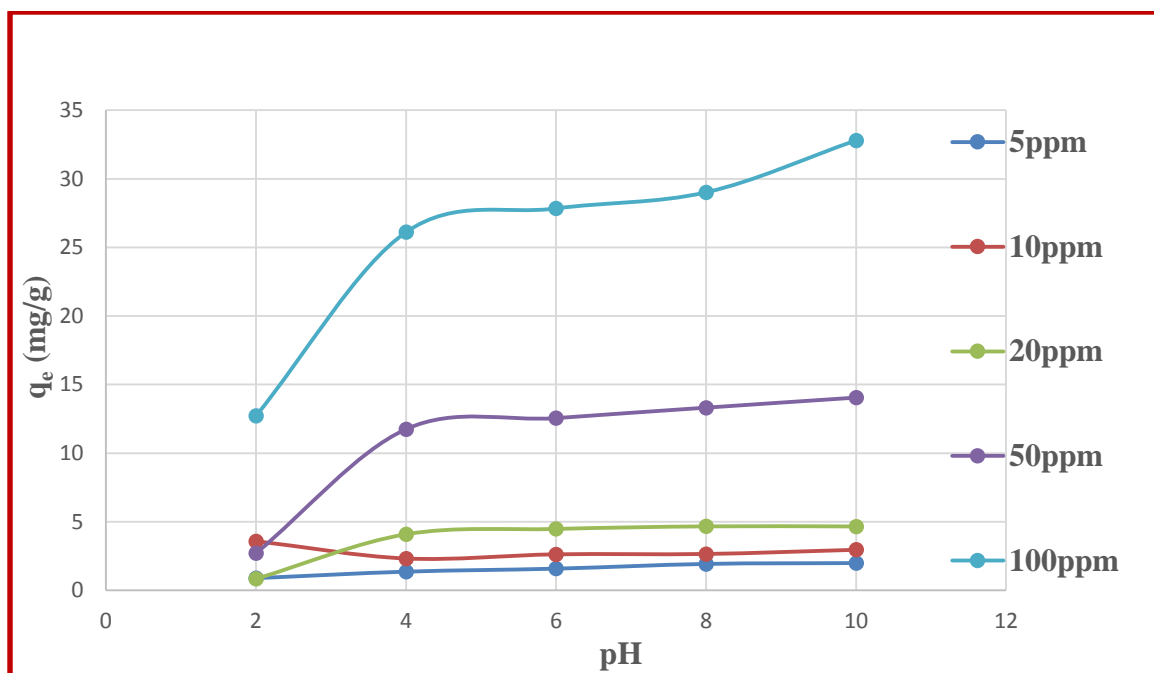
#### Discussion des résultats

D'après les résultats de la figure IV.8 d'adsorption du colorant BM, on remarque que la capacité d'adsorption de ce biomatériau diminue lorsque la température augmente de 20°C à 60°C. Par conséquent, l'augmentation de la température ne favorise pas l'adsorption de ce colorant sur cet bioadsorbant.

Donc la température appropriée dans cette étude est la température ambiante qui est 20°C.

#### IV.5.5. Effet de pH :

Le comportement de l'adsorption du colorant BM sur ce biomatériau a été étudié sur une gamme de pH de 2 à 10. Les résultats sont présentés sur la figure IV.9.



**Fig.IV.9** : Influence du pH sur l'adsorption du BM à différentes concentration initial.

### Discussion des résultats

Le pH de la solution a un impact sur la charge superficielle du bioadsorbant et sur la dissociation du soluté. La figure IV.9 illustre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH. Cette amélioration en adsorption peut être expliquée par le point de charge zéro du matériau étudié qui est 8,83 ; ce comportement due au fait que la surface de bioadsorbant étudié chargée négativement aux  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PzC}}$ , la surface de notre matériau est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement augmente.

### IV.6. Etude des isothermes d'adsorption du BM sur le biopolymère

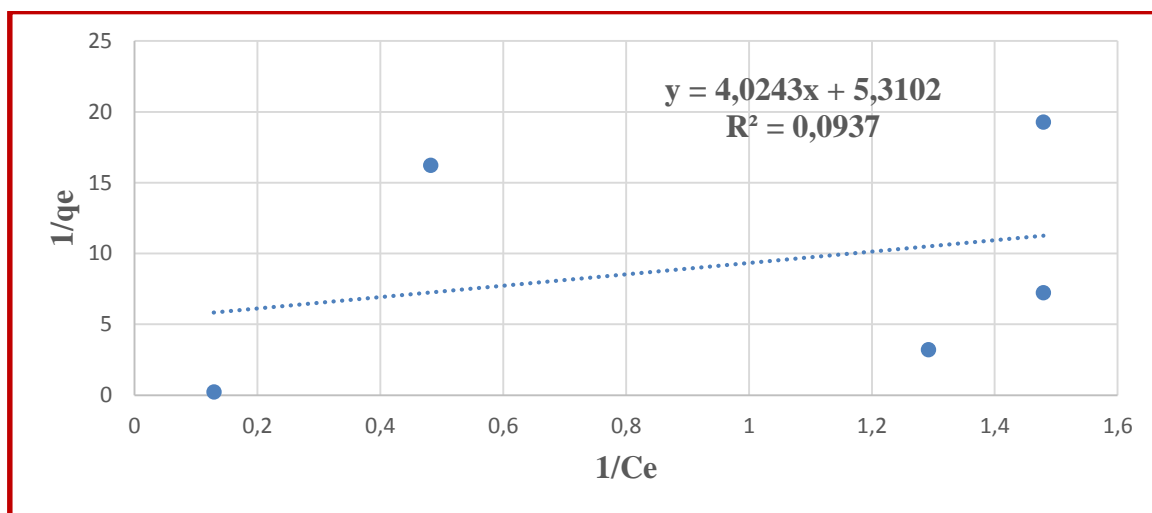
Pour étudier les isothermes d'adsorption du système adsorbant/adsorbât, nous utilisons la modélisation des équilibres d'adsorption, qui consiste à représenter mathématiquement la relation à l'équilibre entre la concentration du polluant en phase liquide ( $C_e$ ) et la quantité adsorbée sur le matériau ( $q_e$ ). Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich.

Le choix du modèle va se porter sur celui qui détient le coefficient de régression le plus élevé ainsi que le calcul de la quantité adsorbée théorique.

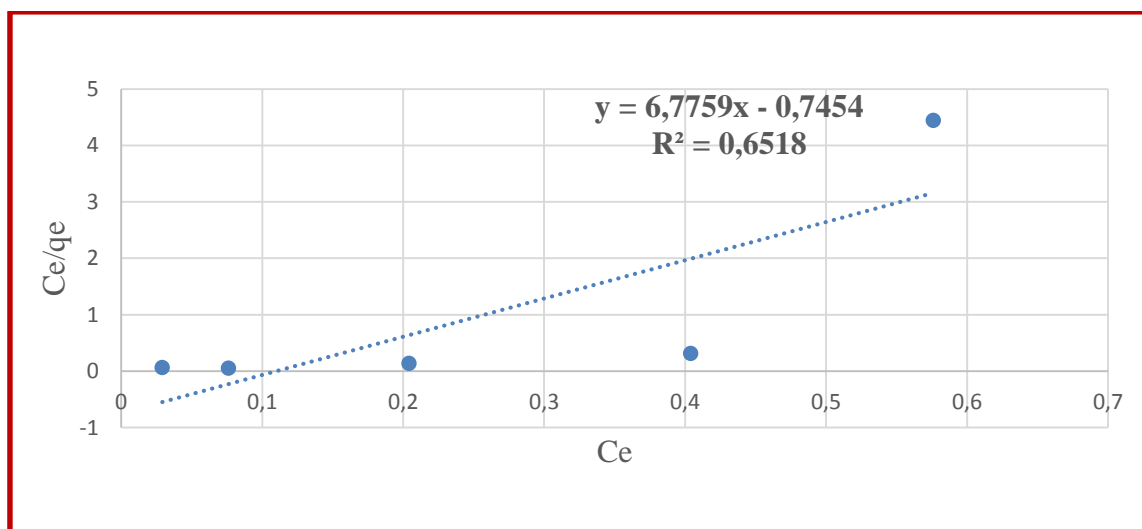
**IV.6.1. Isotherme de Langmuir**

**Tableau.IV.2 :** Paramètres de l’isotherme de Langmuir.

<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	0,225	3,192	7,220	19,265	16,211
<b>1/C<sub>e</sub> (l/mg)</b>	4,444	0,313	0,138	0,051	0,061
<b>1/q<sub>e</sub> (g/mg)</b>	0,576	0,404	0,204	0,076	0,029
<b>C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub></b>	0,129	1,292	1,479	1,479	0,482



**Figure IV.10 :** Isotherme de Langmuir (1/q<sub>e</sub>)=f (1/C<sub>e</sub>).



**Figure IV.11 :** Isotherme de Langmuir (C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>)=f (q<sub>e</sub>).

## IV.6.2. Isotherme de Freundlich

Tabeleau.IV.3 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich.

<b>Ln q<sub>e</sub></b>	0,551	0,904	1,585	2,566	3,515
<b>Ln C<sub>e</sub></b>	-1,491	1,16	1,976	2,958	2,785

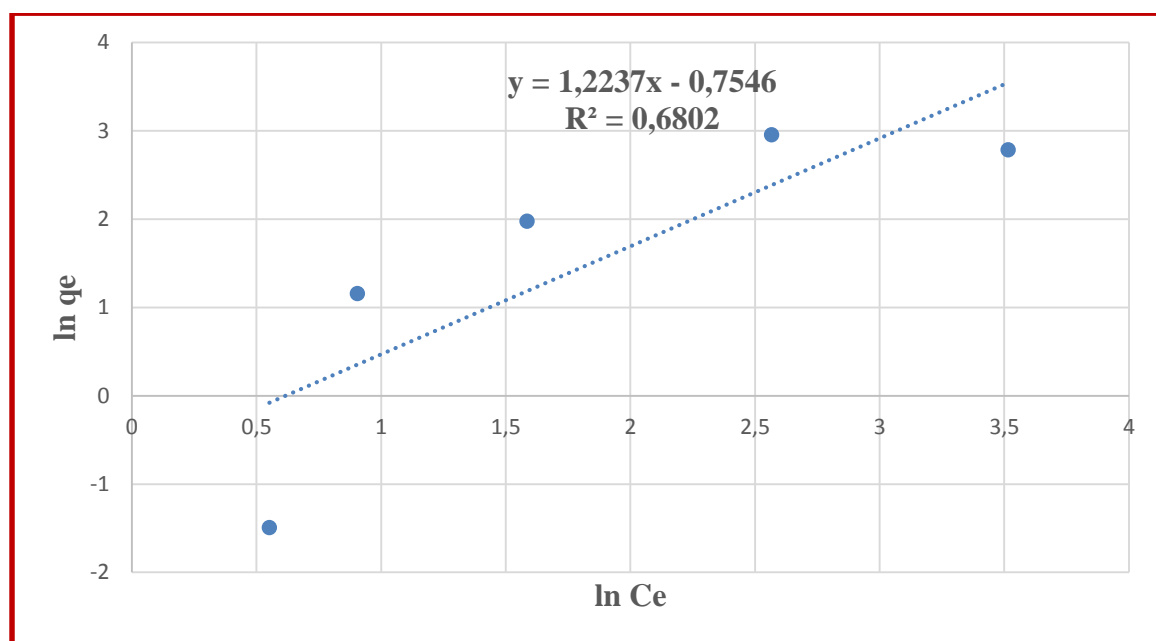


Figure IV.12 : Isotherme de Freundlich.

## IV.6.3. Isotherme de Temkin.

Tabeleau.IV.4 : Paramètres de l'isotherme de Temkin.

<b>Ln C<sub>e</sub></b>	-1,491	1,16	1,976	2,958	2,785
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	1,736	2,47	4,881	13,024	33,627

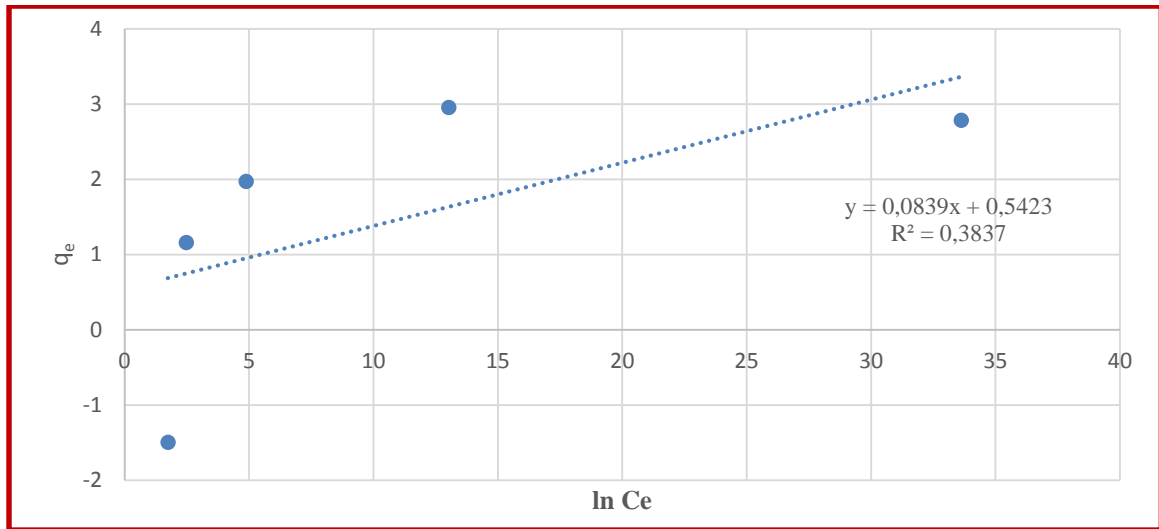


Figure IV.13 : Isotherme de Temkin.

IV.6.4. Isotherme d'Elovich

Tabeleau.IV.5 : paramètres de l'isotherme d'Elovich.

Ln (qe/Ce)	2,043	-0,257	-0,391	0,391	0,729
qe (mg/g)	1,736	2,47	4,881	13,024	33,627

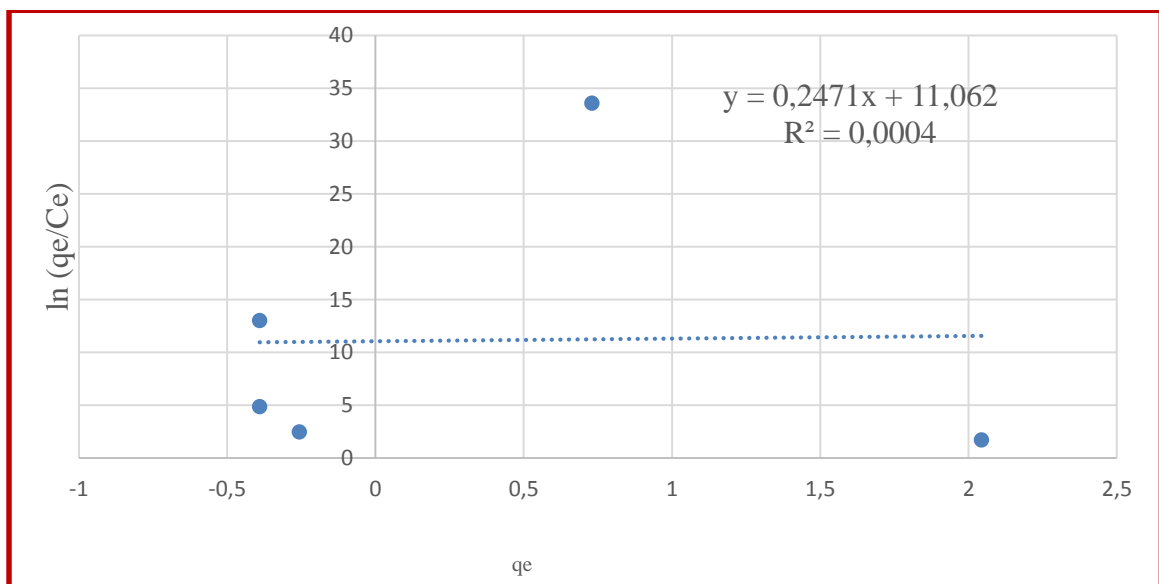


Figure IV.14 : Isotherme d'Elovich.

Les constantes caractéristiques des différents modèles sont déterminées et rassemblées dans le Tableau IV.6 qui regroupe également quelques paramètres statistiques utilisés pour la vérification de l'adéquation des modèles.

**Tableau IV.6 :** Comparaison du résultat d'isothermes.

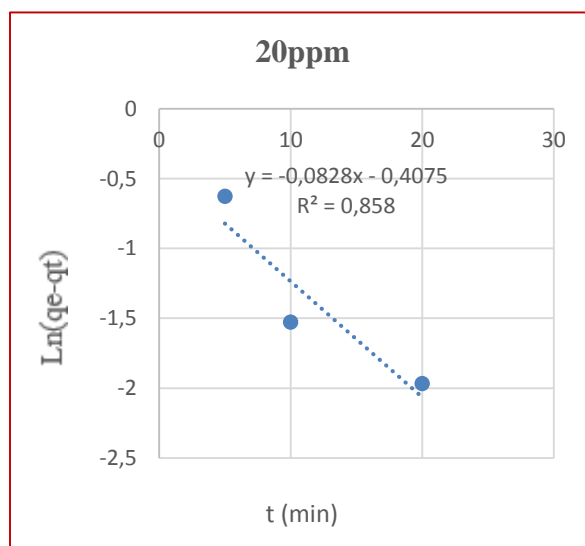
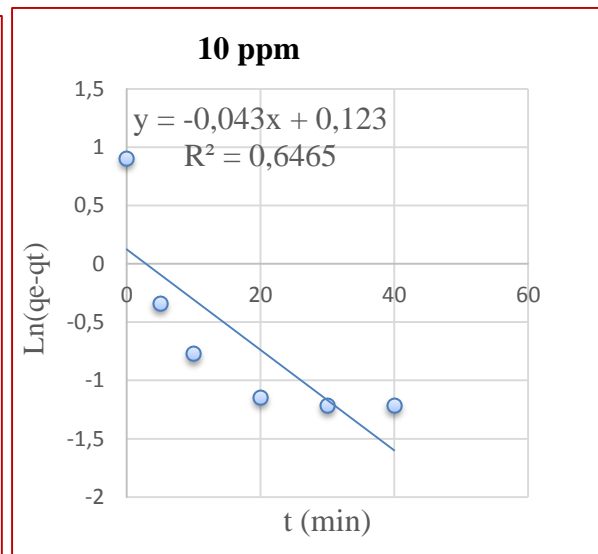
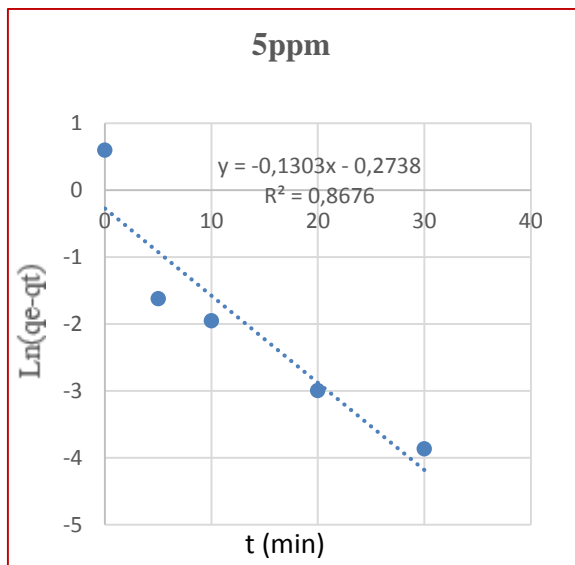
Modèles	Equation linéaire	Constantes
<b>Langmuir</b>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e$	$q_m=0,148$ $K_L=-0,11$ $R^2=0,6518$
	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$	$q_m=0,188$ $K_L=1,322$ $R^2=0,0937$
<b>Freundlich</b>	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$n= 0,817$ $K_f= 1,963$ $R^2=0,6802$
<b>Temkin</b>	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$	$B_T=0, 0839$ $A_T=17, 57$ $R^2=0, 3837$
<b>Elovich</b>	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$q_m= -4,047$ $K_e= -0,015$ $R^2= 0,0004$

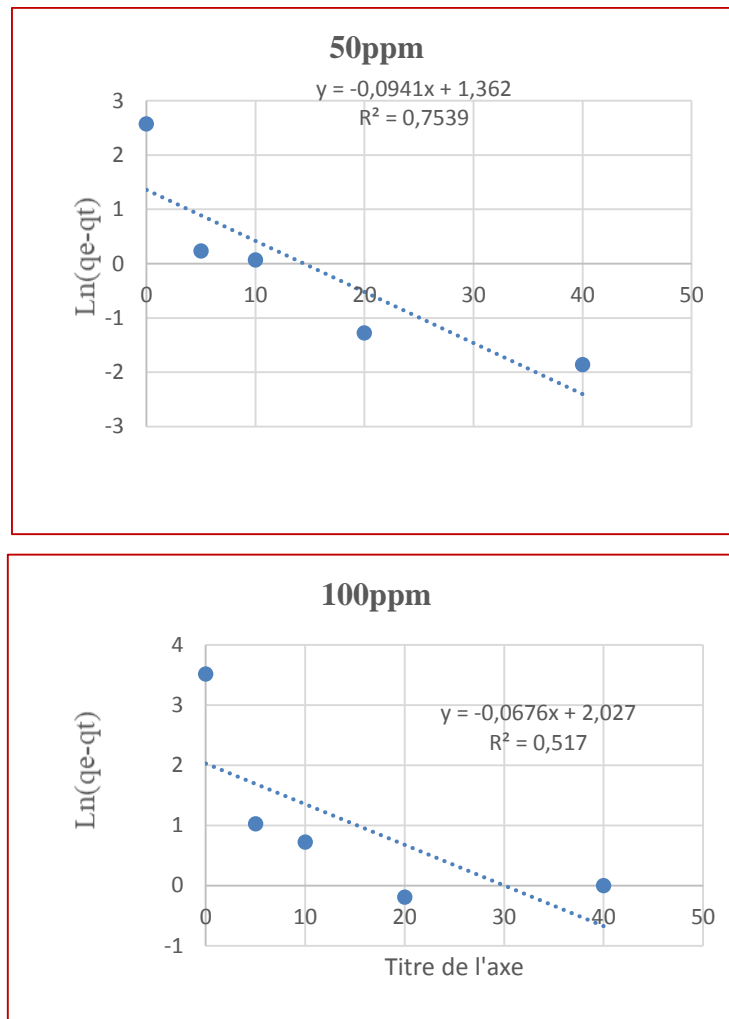
D'après les résultats de modalisation des isothermes le modèle de Freundlich est préférable aux autres modèles pour décrire le processus d'adsorption du BM sur notre biomatériau, car le coefficient de corrélation obtenu par Freundlich est le plus élevé. Ce modèle présente un phénomène d'adsorption multicouches à l'équilibre et il concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents).

**IV.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption**

L'objectif de cette partie de l'étude est de modéliser les cinétiques d'adsorption du BM en utilisant les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. En ajustant les données expérimentales à ces modèles, il est possible d'estimer les paramètres cinétiques et de déterminer lequel des deux modèles décrit le mieux les données.

IV.7.1. Modèle du pseudo premier ordre





**Figure IV.15 :** Cinétique du pseudo premier ordre à différents concentration initiale.

IV.7.2. Modèle du pseudo second ordre

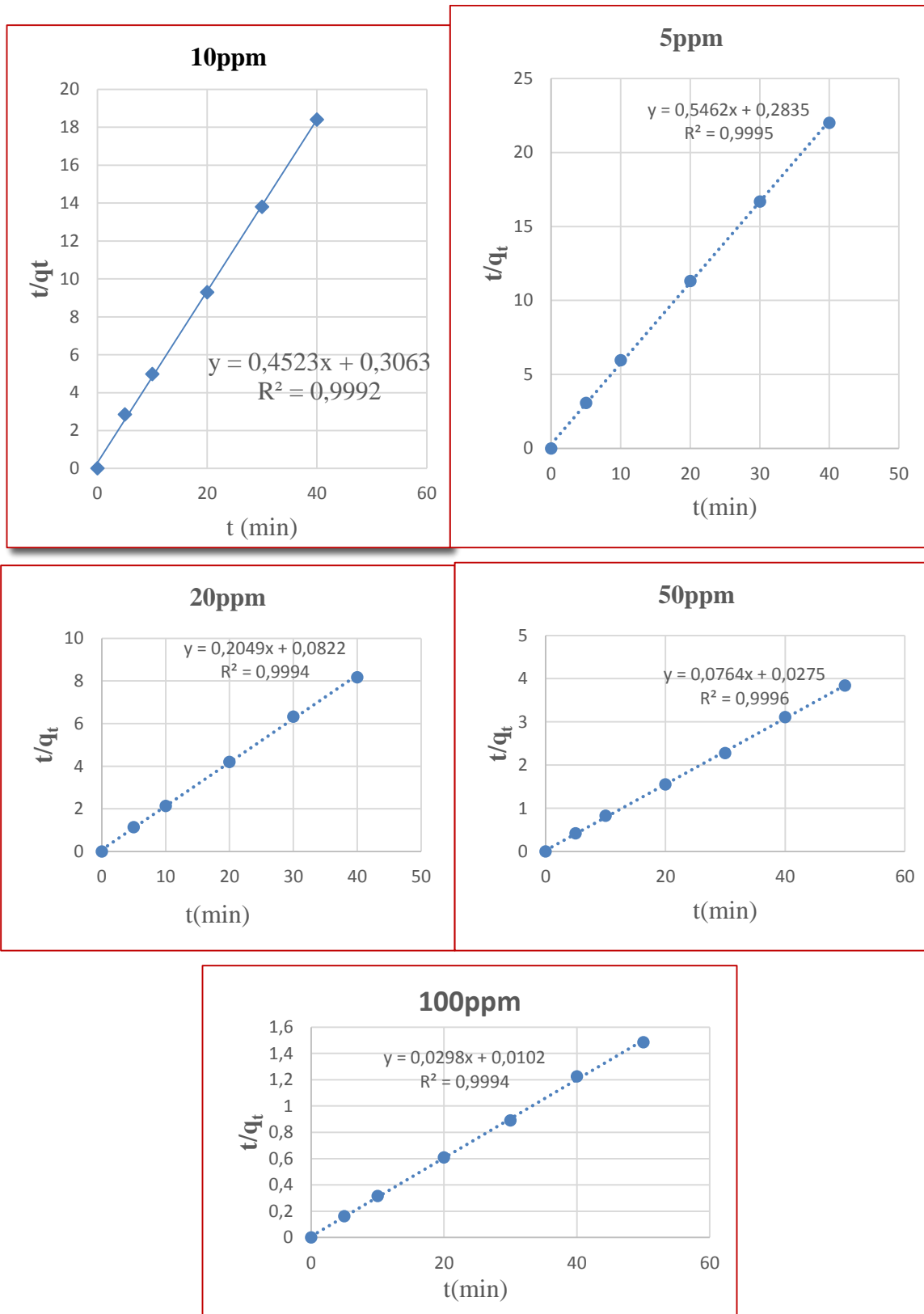


Figure IV.16 : Cinétique du pseudo second ordre à différents concentration initiale.

Tabeleau. IV.7 : Comparaison du résultat des cinétiques.

La cinétique	Formule linéaire	Résultat	
<b>Pseudo premier ordre</b>	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t$	5ppm	K <sub>1</sub> =0,1303 q <sub>e</sub> =2,444 R <sup>2</sup> =0,867
		10ppm	K <sub>1</sub> =0,043 q <sub>e</sub> =0,334 R <sup>2</sup> =0,6465
		20ppm	K <sub>1</sub> =0,0828 q <sub>e</sub> =2,31 R <sup>2</sup> =0,858
		50ppm	K <sub>1</sub> =0,0941 q <sub>e</sub> =3,702 R <sup>2</sup> =0,7539
		100ppm	K <sub>1</sub> =0,0676 q <sub>e</sub> =5,509 R <sup>2</sup> =0,517
<b>Pseudo second ordre</b>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	5ppm	K <sub>2</sub> =1,053 Q <sub>e</sub> =1,83 R <sup>2</sup> =0,9995
		10ppm	K <sub>2</sub> =0,6668 q <sub>e</sub> =2,211 R <sup>2</sup> =0,9992
		20ppm	K <sub>2</sub> =0,51 Q <sub>e</sub> =4,88 R <sup>2</sup> =0,9994
		50ppm	K <sub>2</sub> =0,212 Q <sub>e</sub> =13,089 R <sup>2</sup> =0,9996
		100ppm	K <sub>2</sub> =0,087 Q <sub>e</sub> =33,557 R <sup>2</sup> =0,9994

D'après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle de pseudo deuxième ordre soit le modèle le plus favorable pour déterminer l'ordre de la vitesse de l'adsorption du BM sur le bio adsorbant étudié. Cela est basé sur le fait que ce modèle présente le facteur de corrélation le plus élevé parmi les modèles étudiés, avec un facteur de corrélation( $R^2$ ) proche de 1.

## CONCLUSION GENERALE

---

L'adsorption est une méthode efficace et attrayante pour le traitement des eaux usées, notamment par les colorants des textiles. L'objectif principal de cette recherche est d'étudier l'adsorption du bleu de méthylène (BM) en utilisant un déchet naturel 100%.

Les résultats obtenus révèlent que la capacité d'adsorption est influencée par plusieurs paramètres tels que  $pH_{PZC}$ , le temps de contact, le taux d'acidité et la température.

Les résultats de l'étude cinétique ont démontré que la capacité d'adsorption augmente rapidement avec le temps. Cette augmentation est significative au début du processus, puis elle tend à se stabiliser vers une valeur limite maximale. Une fois cette valeur atteinte, l'équilibre est établi. Le temps optimum d'équilibre déterminé est de 50 minutes.

En ce qui concerne la concentration initiale de 10 mg/l du colorant, il a été constaté que la masse idéale de bioadsorbant à utiliser pour une meilleure adsorption est de **0,5g**.

Les expériences réalisées pour la détermination du  $pH_{PZC}$  ainsi que l'effet de la variation du pH de la solution, nous ont permis de déterminer la valeur du pH optimum pour l'élimination du BM par le bio matériau étudié qui est évaluée à **8,83** car l'adsorption de BM dans le milieu basique est meilleure que dans le milieu acide, cela s'explique par le fait que dans ce milieu, la surface du bioadsorbant prend une charge négative qui va attirer les molécules cationiques du colorant.

Une fois les caractéristiques physicochimiques de bioadsorbant, nos expériences ont porté sur le colorant bleu de méthylène. L'objectif était d'établir les lois d'équilibre de l'adsorption en traçant les isothermes et d'étudier les cinétiques d'adsorption de ce composé.

L'adsorption du bleu de méthylène sur notre support est mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de régression satisfaisants ( **$R^2 = 0,9992$** ).

La modélisation des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Freundlich décrit mieux la rétention des colorants par le bioadsorbant, avec des coefficients de corrélation  **$R^2=0,6802$**  qui traduit une hétérogénéité du matériau utilisé.

## **CONCLUSION GENERALE**

---

Les résultats obtenus confirment que l'adsorption du BM sur le biopolymère étudié, ce qui nous permet d'affirmer sans aucun doute que ce déchet naturel peut être valorisé dans des opérations de purification des eaux polluées.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1]S.A. Kaboré, Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 50 p. (2015)
- [2]F.HACHEMI et W.MORTAD. Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot, mémoire de master, Chimie de l'environnement, *Laboratoire de chimie inorganique et l'environnement (LCIE)Tlemcen– Algérie*. (2019).
- [3]Madani Med amine, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants( charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), mémoire de master, Génie chimique, université de beskra.(2014).
- [4]CHEBIRA, A. S. E. Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Thèse De Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [5] Académique, M. Optimisation par le plan factoriel complet de la préparation d'un charbon actif. 2018–2019.
- [6] J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium, Thèse de Doctorat d'état, Université Mohammed 5 Agdal, Maroc, 2009.
- [7]M. Metahri, « Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou », Mémoire de doctorat, Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,2012.
- [8]F. Ladjet, « Exploitation d'une station d'épuration à boue activée niveau 02. Centre de formation au métier de l'assainissement », CFMA, Boumerdes, 2006, P80.
- [9] G. Boari, I. Mancini, E. Trulli, « Technologies pour le traitement de l'eau et des eaux usées », Université de Basilicate, Département de génie de l'environnement et de physique Potenza, Italie, 1997.
- [10]A. Olivier, Chimie et pollution des eaux souterraines, Tec et Doc Lavoisier, Paris,(2005).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [11] Guy.P. M, Maladies d'élevage des porcs, édition France agricole, (1997).
- [12] H. DJEDDI, « Utilisation des eaux d'une station d'épuration pur irrigation des essences forestière urbaines », Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (Algérie), 2006.
- [13] OUYAHIA. A, Valeurs limitées des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels, 2006.
- [14] BOUZIANI M. L'eau de la pénurie aux maladies. Edition IBN-Khaldoun. Oran. 247p. (2000).
- [15] Boudeal Et Djouid H. Pollution de l'Oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielles et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Thèse ing, tatho des écosystèmes universitaires, Stif. 6-13p. (2003).
- [16] AROUA A. L'homme et son milieu. Edition société national. Alger, 73-85p. (1994).
- [17] THOMAS O. Météorologie des eaux résiduaires, Tec et Doc, Ed Lavoisier, Cedeboc, 135-192 p.(1995).
- [18] GAUJOUS D. La pollution des milieux aquatique : aide-mémoire. Edition technique et Documentation Lavoisier, P 220. (1995).
- [19] RODIER J, BAZIN C, BROUTIN J. P, CHAMBON P, CHAMPSAUR H ET ROLIL. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8<sup>ème</sup> Edit. Dunode, Paris. 1383p. (2005).
- [20] LADJEL F. Exploitation d'une station d'épuration à boue activée niveau 02. Centre de formation au métier de l'assainissement. CFMA-Boumerdes, p80. (2006).
- [21] GAID A. Epuration biologique des eaux usées urbaines. Tome I, édition OPU, Alger, 261p. (1984).
- [22] SLIMANI R. Contribution à l'étude hygiénique des caractères physico-chimique des eaux usées de la cuvette d'Ouargla et leur impact sur la nappe phréatique. Mém. Ing. Eco et Env. Ecosystème steppe et saharien. Uni d'Ouargla. p85. (2003).
- [23] RODIER ET AL., L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer) 8<sup>ème</sup> édition, DUNOD. 557-570p et 968-1079p. (1996).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[24] REJSEK F. Analyse des eaux ; aspect réglementaire et techniques, Tome I. Edition Scrérén CRDPA quitaine, Bordeaux. 71, 144p. (2002).

[25] BECHAC J, BOUTIN P, MERCIER B. Traitement des eaux usées. 2<sup>ém</sup>Edition.(1983).

[26] Ladji F et Bouchefer S, Exploitation d'une STEP à boues activées. (2011).

[27] TCHIMOGO M. Epuration des eaux usées de l'E.N.S.H par lagunage naturel. Mém.ing. Genie rurale. Blida.132p. (2001)

[28] ATTAB. S.Amélioration de la qualité microbiologique des eaux épurées par boues activées de la station d'épuration Haoud berkaoui par l'utilisation d'un filtre a sable local. Mag. Univ d'Ouargla. (2011)

[29] JOLY B., REYNAUD A.Entérobactéries : systématiques et methodes d'analyses. Edition technique et documentation, paris, 356P. (2003)

[30] BERGE Y.Gram-negative *Bacteria* of general, medical, or industrial importance. 1st Edition. Vol 1. (1984)

[31] Bamouni. B D F,Élimination De Bleu De Méthylène En Solution Aqueuse Par Un Matériau Hybride À Base D'Oxydes De Manganèse Et De Charbon Actif Mémoire." Mémoire de Master, Université Ouaga I : 87–92.2016

[32] Nozet, Henri, and Joseph Majault. Textiles Chimiques : Fibres Modernes. Eyrolles. Ostroumov, SA. "Basics of the Molecular-Ecological Mechanism of Water Quality Formation and Water Self-Purification." Contemporary Problems of Ecology 1 (1) : 147–52. (1976, 2008)

[33]N.Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des sciences Agadir (2008).

[34] Kateb Messaouda et Hamidi Khadidja, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de polluant organique par utilisation des adsorbants mésostructurés ; Mémoire de fin d'étude ; Spécialité Chimie pharmaceutique ; Université Djilali Bounaama Khemis-Miliana. (2018).

[35] F. ARAREM, « Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage de colorants », Mémoire de Magister, Université D'Oran Es-Sénia-Algérie (2010).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [36] N. Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques , Mémoire Magister, Université de Souk Ahras, 2014.
- [37] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 64 (2006) 693–697.
- [38] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, Pocket Atlas of Endodontic staining the cavity with methylene blue, 1ère édition, Allemagne, 2006.
- [39] T. M. Wilson, On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, American Journal of Physiology, 19 (1907) 647-670.
- [40] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, Oxydation du bleu de méthylène en utilisant une réaction de type Fenton, 84 (2001) 57-71.
- [41] V.S. Sukumaran, A. Ramalingam, Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue, Journal of Quantum Information Science, 1 (2011) 69-72.
- [42] DIAMOUTANI Kadidia et GUINDO Aïssata ; **Etude** paramétrique de l'élimination d'un polluant émergent « Blue de méthyle » Par couplage de procédés d'adsorption- photocatalyse Hétérogène ; Mémoire de fin d'étude ; Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement ; Université Djilali Bounaâma - Khemis Miliana ; 2020.
- [43] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 53–60.
- [44] R. FGHIRE, H. ELBOUHALI, M. ESSHAIMI, KHOUHADDI, Caractérisation d'un Colorant Naturel, Mémoire de la licence professionnelle, Université de Marrakech, (Maroc), 2006.
- [45] K. Bengouga, « Contribution à l'étude du rôle de la végétation dans l'épuration des eaux usées dans les régions arides », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2010.
- [46] S. Reynaud, « Diagnostic des pratiques agricoles pour une meilleure compréhension des transferts d'effluents d'élevage », Thèse de doctorat, 1995.
- [47] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson Paris, 1995

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[48] Nabil Ettlili, procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2008.

[49] Mme Nordine Narimane, Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes Faculté des sciences exactes Sidi bel abbès, 2018.

[50] CHITOUR, C, E, Physico-chimie des surfaces, O, P, U, V 2 (1992) Alger.

[51] ZAMOUCHE, Meriem, Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses, 115p, Mémoire de Magister : Génie des Procédés de Séparation : Annaba, Université Badji Mokhtar : 2010.

[52] Yassine BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, 2016.

[53] Mlle Bahnes Zohra, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2018.

[54] **Boulkrah** Hafida, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents Adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 Skikda, Algérie, 2008.

[55] SAKR, F, SENNAOUI, A : ELOUARDI, M., TAMIMI, M., ASSABBANE, M. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, J, Mater, Environ, Sci, 2015, vol, 6, n° 2, p, 397-406.

[56] DBIK, A., EL MESSAOUDI, N., ET LACHERAI, A., Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc) : Application à l'élimination de bleu de méthylène, J, Mater, Environ, Sci, 2014, vol, 5, n° S2, P, 2510-2514.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[57] Guechi El-Khamssa, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse De Doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2013.

[58] Aichour Amina, Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux, THESE DE DOCTORAT, Université Ferhat Abbas - Setif1 Faculté De Technologie, 2019

[59] Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse doctorat, Université M'Hamed Bougara – Boumerdès, 2012.

[60] H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénolet du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.

[61] S. Arris. (200), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.

[62] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge Congo et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.

[63] Ines Bouaziz Karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2014.

[64] ARRIS Sihem, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, Thèse doctorat, Université de Constantine faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, 2008.

[65] Chawki Djelloul, Expérimentation modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2014

[66] Djourdem Abderrahmane, Elimination du Phénol et du Vert de Malachite par la sciure de bois activée, Mémoire de Magister, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur, 2009.

[67] Dégrèvement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978.

[68] Rinaudo.M, Chitin and chitosan: Properties and application., Prog.polym.Sci 31 (7) : 603-632.(2006).

[69] Muzzarelli, R.A.A. & Peter, M.G: The chitinHandbook. In: Grottoammare., Ed. Atec, Haly, pp 528. (1997)