

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Etude de l'élimination d'un polluant organique
par adsorption sur un biomatériau utilisé brut
et modifié chimiquement**

Soutenu le/07/2023

Réalisé par :

- BENAZIZA CHAIMA
- HAMIDA CHAIMA

Encadré par :

Dr. MECIBAH WAHIBA
Dr. MESSIKH SAMIA

Année Universitaire 2022- 2023



Remerciements

Nous tenons à remercier avant tous «الله» le tout puissant qui nous a donné la Santé,

Le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

*Nous exprimons notre plus profonde gratitude à notre encadrant Dr.Mecibah Wahiba
et Co-promoteur Dr. Messikh Samia,*

Qui nous a encadré et orienté, nous la remercions pour tous ses conseils,

*Et leur aide à progresser dans nos recherches grâce à leur esprit critique et leur
soutien Tout le long de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions très sincèrement les membres du jury qui ont acceptés d'expertiser
Ce travail.*

*Nous adressons également nos remerciements à tous mes enseignants qui nous ont
Donné les bases de la science.*

*Nous tenons à témoigner notre respect et notre reconnaissance aux membres du
Laboratoire pédagogique au niveau du hall de technologie de l'université 20 aout 1955
Skikda, pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation
De ce travail*

*Nous tenons à remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin
À l'accomplissement de ce modeste travail de recherche.*





Dédicace

Tout d'abord je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la force pour achever la réalisation de ce travail.

Je profite cette occasion pour dédié ce modeste projet de fin d'étude :

À mes chères parents : Mon père Hamidou Mon héros qui est mon exemple de la force et d'endurance

et de défié que je respecte énormément,

À ma chère mère Zoubida, symbole d'amour, de tendresse et de douceur, la lumière de ma vie qui m'a éclairée mon chemin par sa supplication et qui m'a encouragée et soutenue toute au long de ma vie.

À mes chères sœurs : Nawel ma secret de Bonheur et de succès qui m'a encouragée tout au long de mes études, Wafa et Soraya qui je l'aime beaucoup.

À mes chers frères : Haroun, Houd.

À mes anges Aïmen, Adem, Nibal, Bayane.

À toute ma famille sans exception

À notre encadreur Dr.Mecibah Wahiba ce que je la remercie vivement à la suite de ses vaillants efforts.

À mes chères amies : Djihad, Kenza, Zineb, Chourouk., Ines.

Chaïma Ben





Dédicace

À vant tout c'est grâce à Dieu que nous sommes arrivées là. On a le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

À mes chers parents « Salih, Hayette », pour leurs soutiens durant toutes nos années d'études.

À mes frères et mes chères sœurs « seif, raouf, wafa, imen ».

À mes chères nièces et neveux « Darine, razen, roudina, mirel, jilou ».

À mes chères amies pour leur soutien moral « Hadil, roukia, amel, aya, zaineb, nouha nedjma, Zahra... ».

À l'ensemble de nos professeurs surtout « Dr mecibah », pour leur soutien durant ces longues années d'études universitaires.

À tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin durant les moments difficiles.

Chaïma Hm



RÉSUMÉ

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à étudier l'élimination d'un colorant cationique (la fuchsine basique) par un adsorbant naturel à base des graines de figues de barbarie utilisé brut (GFB-B) et modifié (GFBM) chimiquement. Des essais en batch ont été réalisés, afin d'évaluer l'influence de certains paramètres ($m_{\text{adsorbant}}$, $\text{pH}_{\text{solution}}$, t_{contacte} , C_{colorant} et la température) sur le rendement d'adsorption du colorant par nos échantillons. La cinétique a été vérifiée par trois modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et celui de la diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus montrent une amélioration remarquable du taux de la cinétique et l'efficacité d'élimination de la FB par le matériau modifié. La cinétique d'adsorption de la FB par les deux matériaux est bien décrite par le modèle du second ordre. Le comportement d'adsorption de ce colorant à l'équilibre a été examiné par les modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle de Freundlich pour les deux matériaux. Les paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption de la FB sur les deux matériaux est exothermique ($\Delta H < 0$). Le GFB-B et le GFBM utilisés s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques et pourraient être des matériaux alternatifs intéressants.

Mots clés : Graines de figues de barbarie, Fuchsine basique, Adsorption.

ABSTRACT

The pollution of water from industrial discharges is a serious problem in several countries. In order to reduce the harmful effects of these pollutants, various wastewater treatment processes are implemented, particularly the adsorption technique. The present study aims to investigate the removal of a cationic dye (basic fuchsin) using a natural adsorbent based on raw (GFB-B) and chemically modified (GFBM) prickly pear seeds. Batch experiments were conducted to evaluate the influence of certain parameters (adsorbent mass, solution pH, contact time, dye concentration, and temperature) on the adsorption efficiency of the dye by our samples. The kinetics were assessed using three models : pseudo-first order, pseudo-second order, and intra-particle diffusion model. The results obtained show a remarkable improvement in the rate of kinetics and removal efficiency of FB by the modified material. The adsorption kinetics of FB by both materials are well described by the second-order model. The equilibrium adsorption behavior of this dye was examined using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The equilibrium data were in better agreement with the Freundlich model for both materials. The thermodynamic parameters indicate that the adsorption of FB on both materials is exothermic ($\Delta H < 0$).

The GFB-B and GFBM used have proven to be effective in the removal of cationic dyes and could be interesting alternative materials.

Key words : Prickly pear seeds, Basic Fuchsin, Adsorption.

الملخص

يعد تلوث المياه الناتج عن النفايات الصناعية من المشاكل الخطيرة في العديد من البلدان. للحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات، يتم تنقية مياه الصرف الصحي باستخدام العديد من التقنيات، أهمها تقنية الإمتزاز. تقوم الدراسة الحالية على إزالة الصبغة الكاثيونية (الفوشين الأساسي (FB)) بواسطة مادة ماصة طبيعية تعتمد على بذور التين الشوكي الخام (GFB-B) والمعدلة كيميائياً (GFBM). أظهرت نتائج تأثير العوامل المختلفة مثل: درجة الحرارة، ودرجة الحموضة، والكتلة، وزمن التلامس، كفاءة امتصاص الصبغة بواسطة عيناتنا، كما تم التحقق من الخواص الحركية من خلال ثلاث نماذج الترتيب الزائف الأول، الترتيب الزائف الثاني وتلك الخاصة بالإنشار داخل الجسيمات. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تحسناً ملحوظاً في معدل الخواص الحركية وكفاءة التخلص من FB بالمواد المعدلة. تم فحص سلوك الإمتزاز لهذه الصبغة عند التوازن بواسطة نماذج متساوية الحرارة Langmuir , Dubinin-Radushkevich و Temkin, Freundlich بيانات التوازن أكثر توافقاً مع نموذج Freundlich لكلتا المادتين. توضح المعلومات الديناميكية الحرارية ان امتصاص FB على المادتين طارد للحرارة ($\Delta H < 0$).

ثبت ان GFB-B و GFBM فعالان في إزالة الاصبغ التي تحمل شحنة موجبة ويمكن ان يكونا مواد بديلة مثيرة للإهتمام.

الكلمات المفتاحية: بذور التين الشوكي الخام، الفوشين الأساسي، الإمتزاز.

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unité
FB	La Fuchsine basique	/
GFB-B	Grain de figue de barbarie brute	/
GFBM	Grain de figue de barbarie modifié	/
Φ	La porosité	/
V_{pors}	Le volume des pores	/
V_{total}	Le volume total du matériau	/
q_e	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de masse de l'adsorban	mg/g
q_m	Capacité d'adsorption maximale	mg/g
C_e	Concentration à l'équilibre dans la solution	mg/L
K₁	Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant et des conditions	l/mg
K_f	Constantes de Freundlich	/
B_T	La constante de Temkin relative à la chaleur de sorption	J/mol
A_T	La constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale	L/g
R	Constantes des gaz parfaits	J/mol K
k_{LF}	Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich	/
T	Température	K
K_e	Constante de l'équilibre d'adsorption	L/mg
N	le nombre de données	/
χ^2	The chi-square	/
RMSE	Le pourcentage moyen d'erreur	/
ΔQ	Ecart type relatif	/
K₁	Constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudopremie	min ⁻¹

Liste des abréviations

q_t	Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t	mg/g
K_2	La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
K_{int}	La constante de la diffusion intra particule	$\text{mg/g min}^{1/2}$
α	Le taux d'adsorption initiale	mg/g min
β	Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption	g/mg
m_1	Masse du matériau avant étuvage	g
m_2	Masse du matériau après étuvage	g
I_0	Intensité du faisceau incident.	/
I	Intensité du faisceau émergent.	/
C	Concentration de la solution à analyser	mol/L
ϵ	Coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).	L/mol.cm
l	Epaisseur de la cuve.	cm
C_0	Concentration initiale du soluté	mg/L
V	Volume du solution	L
m	Masse d'adsorbant	g
R	Le pourcentage d'adsorbat éliminé	%
ΔH°	Enthalpie	KJ/K
ΔG°	Énergie libre	KJ/K
ΔS°	Entropie	KJ/mol.K

CHAPITRE I

Figure I.1: C.I. Disperse Blue (1) C.I. Réactive Brown1(2).	4
Figure I.2: Molécule de triphénylméthane.	4
Figure I.3: Dehydro indigo .	5
Figure I.4: Molécule de Xanthéne.	5
Figure I.5: Formule développée de Blue indanthrone (1), C.I.Vat Green 1(2).	6
Figure I.6: Molécule de phtalocynine.	6
Figure I.7 : Formule développée des colorants acide picrique (1), C.I.Dispers E Yellow (2).	7
Figure I.8: Formule des colorants développés.	8
Figure I.9 : Formule développée de cuve.	8
Figure I.10 : Formule des colorants directs.	9
Figure I.11 : Formule des colorants mordants.	9
Figure I.12 : Différents procédés d'oxydation avancés (POA)	14
Figure I.13 : Fuchsine basique	18
Figure I.14: Photographie de coloration de F B sur les fibres textiles et papier.	19

CHAPITRE II

Figure II.1 : Phénomène d'adsorption	23
Figure II.2. Phénomène d'adsorption chimique et physique	24
Figure II.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain	25
Figure II.4 : Les différents types d'isothermes d'adsorption	28
Figure II.5 : Modèle d'adsorption en monocouche	29
Figure II.6: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	31
Figure II.7 : Représentation schématique à l'échelle de la porosité d'un adsorbant	38
Figure II.8 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	39
Figure II.9 : Répartition mondiale de figue de barbarie	41
Figure II.10 : Figuier de barbarie : a) plante, b) cladodes, c) fleurs, d) fruit	42
Figure II.11. Figue de barbarie	43

CHAPITRE III

Figure III.1 : Les protocoles de préparation des deux matériaux GFB-B et GFBM.	47
Figure III.2 : La fuchsine basique	51
Figure III.3 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	53
Figure III.4 : Un spectrophotomètre UV-Visible type Agilent Cary60 UV-Vis.	54
Figure III.5 : Lampe UV au deutérium	55

Figure III.6 : Monochromateur à réseau	55
Figure III.7 : Photomultiplicateur	56
Figure III.8 : Photodiode	56
Figure III.9 : Solutions diluées de la Fuchsine basique (FB)	57
Figure III.10 : Spectre UV-Visibles de la Fuchsine basique	58
Figure III.11 : Courbe d'étalonnage de la FB à 546 nm.....	59

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Influence de la masse d'adsorbants sur l'élimination de la FB sur le GFB-B , GFBM et CGFBM	64
Figure IV.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de la FB à différentes concentrations avec le GFB-B et le GFBM	65
Figure IV.3 : Influence de la concentration sur l'adsorption de la FB sur le GFB-B et le GFBM	66
Figure IV.4 : Influence du pH sur l'adsorption du FB sur le GFB-B et GFBM	67
Figure IV.5 : Le pH du Point de charge zéro pour les deux matériaux GFB-B et GFBM	67
Figure IV.6 : Influence de la température sur l'adsorption de la FB sur le GFB-B et GFBM	68
Figure IV.7 : Modélisation linéaire des isothermes d'adsorption de la FB par le GFB-B et GFBM selon : (a) Freundlich ; (b) Langmuir ; (c) Temkin ; (c) D-R ;	69
Figure IV.8 : Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption de la FB par le GFB-B et GFBM selon : (a) Freundlich ; (b) Langmuir ; (c) Temkin ; (c) D-R	70
Figure IV.9 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la FB en fonction de la concentration pour GFB-B et GFBM , le modèle de pseudo-second-ordre.	73
Figure IV.10 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la FB en fonction de la concentration pour GFB-B et GFBM , le modèle de pseudo-premier ordre.	74
Figure IV.11 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de la FB selon le modèle de diffusion intra-particulaire (pour $C_0 = 20$ mg/L).	75
Figure IV.12 : La courbe de Van't Hoff pour l'adsorption de la FB sur le GFB-B et GFBM	76

CHAPITRE I

Tableau I.1: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients 16

Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine 20

CHAPITRE II

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique..... 24

Tableau II.2 : Récapitulatif des modèles d'isothermes. 32

Tableau II.3 : Récapitulatif des modèles cinétiques. 36

Tableau II.4 : Composition chimique des graines du figuier de barbarie 43

CHAPITRE III

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique 52

Tableau III.2 : Absorbance des solutions filles de la FB. 58

Tableau III.3 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais d'adsorption..... 60

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Quelques propriétés physicochimiques des matériaux..... 62

Tableau IV.2 : Comparaison des différents modèles des isothermes d'adsorption et détermination des paramètres de chaque équation, correspondant à l'adsorption de la FB... 71

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles. 75

Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la fuchsine basique sur le **GFB-B** et **GFBM**. 77

Sommaire

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	I
Abstract.....	II
ملخص.....	III
Liste des abreviations.....	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
Sommaire	IX
Introduction générale.....	01
CHAPITRE I : LES COLORANTS	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition	3
I.3. Classification.....	3
I.3.1. Classification chimique	3
I.3.1.1. Les colorants azoïques.....	3
I.3.1.2. Les colorants triphénylméthanes	4
I.3.1.3. Les colorants indigoïdes	5
I.3.1.4. Les colorants xanthènes.....	5
I.3.1.5. Les colorants anthraquinoniques	5
I.3.1.6. Les phtalocyanines.....	6
I.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés.....	6
I.3.2. Classification tinctoriale.....	7
I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques	7
I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	7
I.3.2.4. Les colorants de cuve	8
I.3.2.5. Les colorants réactifs	9
I.3.2.6. Les colorants directs	9
I.3.2.7. Les colorants à mordants	9
I.3.2.8. Les colorants dispersés	10
I.4. Application des colorants.....	10
I.5. Toxicité des colorants	10

I.5.1. Toxicité par les rejets industriels.....	11
I.5.2. Toxicité par les colorants alimentaires.....	11
I.6. Les impacts et dangers environnementaux des colorants	12
I.6.1. Cancers	12
I.6.2. L'eutrophisation	12
I.6.3. La sous-oxygénation	12
I.6.4. La couleur, turbidité et odeurs.....	12
I.6.5. La bioaccumulation	13
I.7. Procédés de traitements des colorants.....	13
I.7.1. Procédés chimiques	13
I.7.2. Procédés physiques	14
I.7.2.1. Adsorption	14
I.7.2.2. Filtration membranaire	14
I.7.2.3. Coagulation/floculation	15
I.7.3. Procédés de traitements biologiques	17
I.7.3.1. Procédés de traitement aérobie	17
I.7.3.2. Procédés de traitement anaérobie	17
I.8. La fuchsine.....	17
I.8.1. Utilisation de la fuchsine basique.....	18
I.8.1.1. En industrie textile.....	18
I.8.1.2. En médecine et biologie	19
I.8.1.3. En chimie	20
I.8.2. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique	20
I.9. Conclusion	21

CHAPITRE II : ADSORPTION ET MATERIAUX ADSORBANTS

II.1. Introduction	22
II.2. L'adsorption.....	22
II.2.1. Définition de l'adsorption	22
II.2.2. Types d'adsorption.....	23
II.2.2.1. Adsorption physique (physisorption)	23
II.2.2.2. Adsorption chimique	24
II.2.3. Mécanismes d'adsorption	25

II.2.4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	25
II.2.4.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant	25
II.2.4.2. Caractéristiques de l'adsorbat	26
II.2.4.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu	27
II.2.5. Isothermes d'adsorption	27
II.2.5.1. Définition de l'isotherme	27
II.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	28
II.2.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	28
II.2.5.4. Validité des modèles	34
II.2.6. Cinétiques d'adsorption	34
II.2.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre	35
II.2.6.2. Modèle du pseudo-second	35
II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	36
II.2.7. Etude des paramètres thermodynamiques.....	36
II.2.8. Domaine d'application de l'adsorption.....	37
II.3. Matériaux adsorbants.....	37
II.3.1. Les propriétés des adsorbants	37
II.3.1.1. Structure poreuse	37
II.3.1.2. La surface spécifique des adsorbants	38
II.3.2. Principaux types d'adsorbants	39
II.3.3. Description de l'espèce du biomatériau utilisé	41
II.3.3.1. Origine.....	41
II.3.3.2. Distribution géographique.....	41
II.3.3.3. Biologie du figuier de barbarie.....	41
II.3.3.4. La graine de la figue de barbarie	42
II.3.3.5. Composition chimique des grains	43
II.4. Conclusion	43

CHAPITRE III : REACTIFS, MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction	44
III.2. Matériels et produits.....	44
III.2.1. Produits utilisés.....	44
III.2.2. Matériels utilisés.....	45

III.2.3. Verreries et instruments.....	46
III.3. Préparation et conditionnement des adsorbants	47
III.4. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant.....	47
III.4.1. Analyse granulométrique.....	47
III.4.2. Le taux d'humidité.....	48
III.4.3. Masse volumique apparente	48
III.4.4. Le pH.....	50
III.4.5. La conductivité	50
III.4.6. pH du point de charge ZERO des adsorbants.....	50
III.5. L'adsorbat.....	50
III.5.1. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique.....	51
III.5.2. La spectrophotométrie UV-Visible	52
III.5.2.1. Définition	52
III.5.2.2. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible	52
III.5.2.3. Appareillage	54
III.5.3. Applications.....	56
III.5. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre.....	56
III.6. Modes opératoires des essais d'adsorption de la fuchsine basique en mode discontinu. 57	
III.6.1. Préparation des solutions du colorant FB	57
III.6.2. Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{max} de la fuchsine basique	57
III.6.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage de la fuchsine basique	58
III.6.4. Optimisation des paramètres d'adsorption en mode discontinu.....	59
III.6.4.1. Effet de la masse d'adsorbant	59
III.6.4.2. Etude cinétique de l'élimination du FB	59
III.6.4.3. Effet de pH.....	60
III.6.4.4. Effet de la température	60
III.7. Analyse des donnés	60
III.7.1. Calcul de la Capacité d'adsorption	60
III.7.2. Calcul du Rendement d'adsorption	61
III.8. Conclusion.....	61

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction.....	62
IV.2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant	62

IV.3. Résultats des essais d'adsorption de la Fuchsine basique.....	63
IV.3.1. Effet de la dose de l'adsorbant	63
IV.3.2. Effet du temps de contact à différentes concentrations initiales	64
IV.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant.....	65
IV.3.4. Effet du pH	66
IV.3.5. Effet de la température	68
IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	69
IV.5. Etude cinétique de l'adsorption de la FB sur le GFB-B et le GFBM	73
IV.6. Les paramètres thermodynamiques.....	76
IV.7. Conclusion	78
Conclusion générale	79
Références bibliographiques	81

Introduction Générale

Introduction générale

Les colorants servent comme une matière première importante dans les industries du textile, de la cosmétique, de l'alimentation et du papier. Chimiquement, les colorants sont généralement des molécules aromatiques complexes qui peuvent donner une certaine couleur à l'eau de surface et elles sont difficilement biodégradés [1].

Le plus grand danger des colorants pour l'environnement et la dégradation des écosystèmes est la pollution des eaux par ces derniers, que ce soit accidentelle ou volontaire, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive des colorants dans plusieurs secteurs industriels [2].

Aujourd'hui, la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes [3].

Parmi les nombreuses techniques de traitement des eaux, l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation [4]. Le principe de cette technique est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, charbon actif, etc.) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Ces dernières années, plusieurs études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix.

L'objectif de ce travail est d'étudier une méthode pratique et économique pour l'enlèvement d'un colorant basique, Fuchsine basique (FB) de l'eau par adsorption sur les grains de figue de barbarie utilisés comme biosorbant.

Ce manuscrit est subdivisé en deux parties principales, comprenant au totale quatre chapitres.

Partie I : une étude bibliographique, organisée au tour de deux chapitres :

✚ **Le premier chapitre :** présente une étude bibliographique sur les différents types de colorants ainsi que leurs classifications, domaines d'application, toxicité et les différentes méthodes d'élimination et enfin des généralités sur le colorant ciblé (Fuchsine Basique).

✚ **Le deuxième chapitre** : porte sur les phénomènes d'adsorption, les différents matériaux adsorbants à savoir leur origine naturelle ou industrielle. Un aperçu sur l'adsorbant employé (les graines de figue de barbarie) a été donné.

Partie II : une étude expérimentale, comportant deux chapitres :

✚ **Le troisième chapitre** : une présentation du matériel utilisé et les méthodes de préparation des matériaux ont été donnée, avec description du dispositif expérimental ainsi que les méthodes d'analyses.

✚ **Le quatrième chapitre** : a été consacré à la présentation des résultats obtenus :

- ◆ L'étude de l'influence des paramètres (le temps d'équilibre, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, le pH et la température) sur l'adsorption de la Fuchsine Basique sur le **GFB-B** et **GFBM** les grains de figue de barbarie brute et modifier.
- ◆ La modélisation de l'adsorption de la Fuchsine basique sur les grains de figue de barbarie brute et modifiée.

En fin, on termine par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE (I)

LES COLORANTS

I.1. Introduction

Les premiers travaux relatant l'utilisation de teintures naturelles sont datés de 2600 ans avant J.C, mais ce n'est qu'en 1856, que l'industrie des colorants synthétiques voit le jour par William Henry Perkin qui en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Actuellement, il est commercialisé environ 100 000 variétés de colorants dans le monde. Ce nombre qui ne cesse de croître est équivalent à une production annuelle de 7.10^5 tonnes [5,6].

I.2. Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [7].

I.3. Classification

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matière plastique, etc.). Nous distinguons deux types de classification : classification chimique et classification tinctoriale.

La classification chimique repose sur la nature du groupement chromophore et la tinctoriale sur la nature du groupement auxochrome ou bien les méthodes d'application [6,8].

I.3.1. Classification chimique

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

I.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (figure I.1). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus que 50 % de la production mondiale de matières colorantes [9,10].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [6]. Ces composés organiques sont cancérigènes et réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [11].

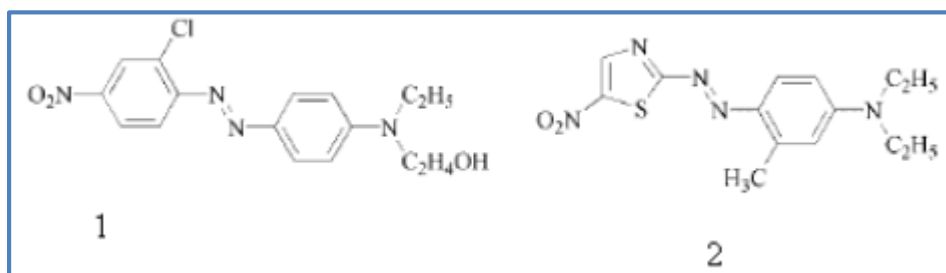


Figure I.1: C.I. Disperse Blue (1) C.I. Réactive Brown1(2).

1.3.1.2. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (figure I.2). On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille[11].

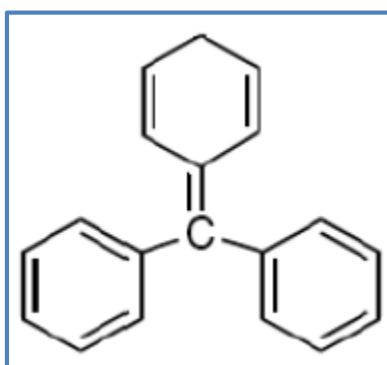


Figure I.2: Molécule de triphénylméthane.

I.3.1.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (figure I.3). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [12,13].

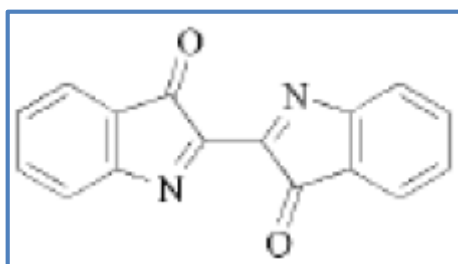


Figure I.3: Dehydro indigo .

I.3.1.4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes (figure I.4) sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété démarqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [14,15].

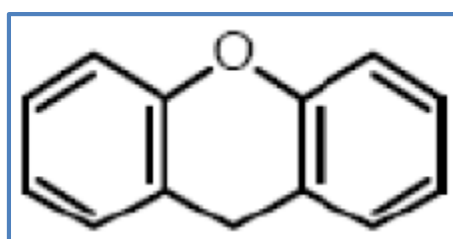


Figure I.4: Molécule de Xanthène.

I.3.1.5. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques (figure I.5) sont de point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [11].

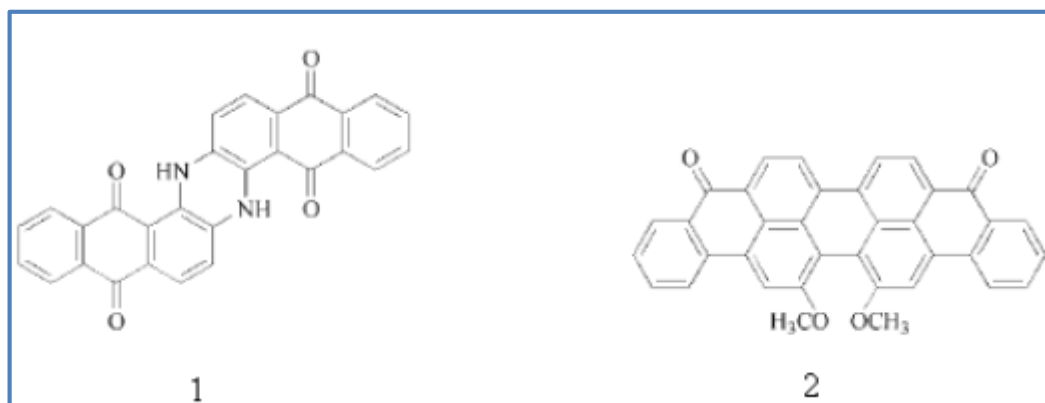


Figure I.5: Formule développée de Blue indanthrone (1), C.I. Vat Green 1(2).

1.3.1.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (figure I.6). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc).

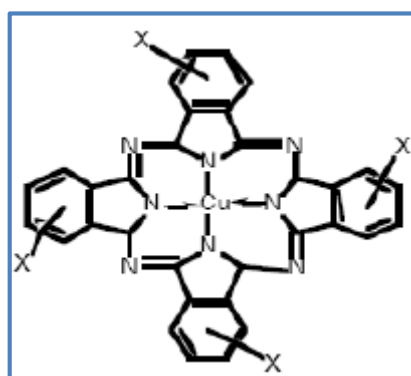


Figure I.6: Molécule de phtalocynine.

1.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne (figure I.7) [10]. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

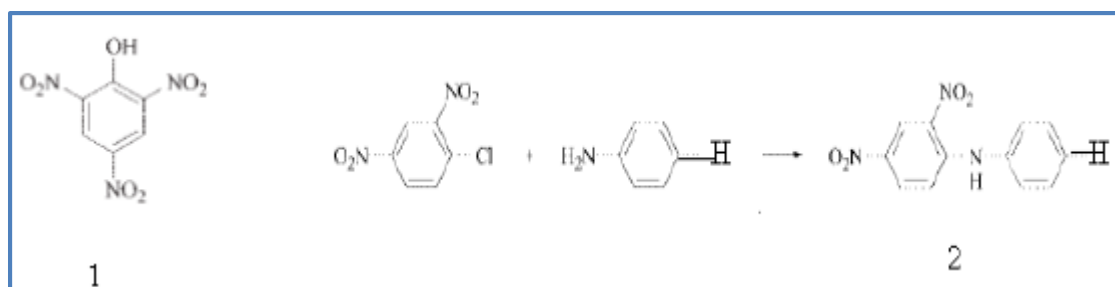


Figure I.7 : Formule développée des colorants acide picrique (1), C.I. Dispers E Yellow (2).

I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente[16]. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

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

I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

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

I.3.2.3. Les colorants développés ou azoïques insoluble

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. (Figure I.8). Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

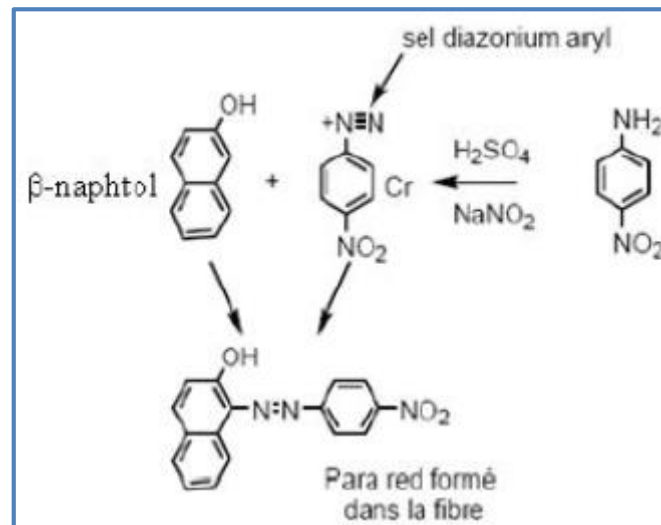


Figure I.8: Formule des colorants développés.

I.3.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcalin Figure (I.9). La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

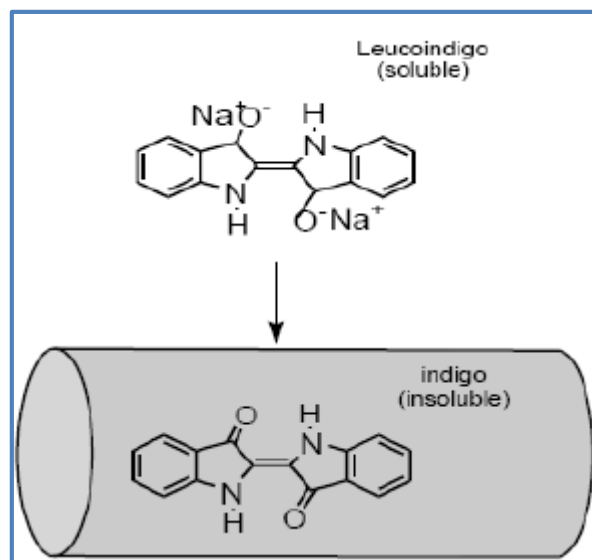


Figure I.9 : Formule développé de cuve.

I.3.2.5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phthalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [17].

I.3.2.6. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres (Figure I.10). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

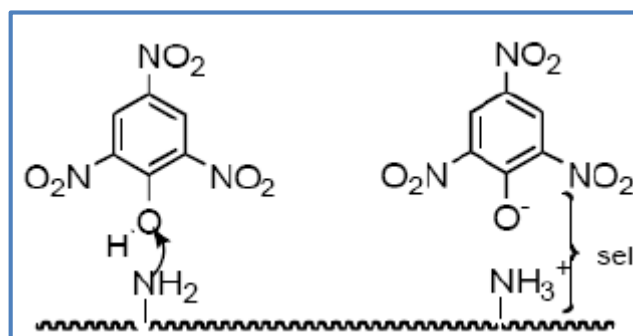


Figure I.10 : Formule des colorants directs.

I.3.2.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants (figure I.11) contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

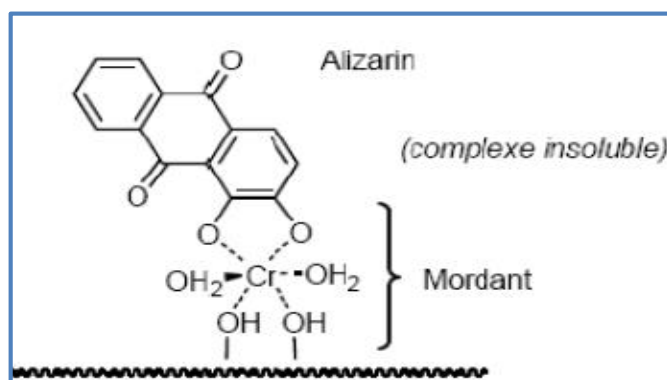


Figure I.11 : Formule des colorants mordants.

I.3.2.8. Les colorants dispersés

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

I.4. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques une essentielles [17] :

- ◆ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- ◆ Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ◆ Teinture du cuir et des fourrures ;
- ◆ Teinture du papier et du parchemin ;
- ◆ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- ◆ Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- ◆ Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- ◆ Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- ◆ Préparation des encres ;
- ◆ Colorations des denrées alimentaires ;
- ◆ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.5. Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites. Selon la dose on distingue trois formes de toxicité [3] :

- ◆ La toxicité aiguë ;
- ◆ La toxicité sub-aiguë ;
- ◆ La toxicité à long terme.

La Toxicité des colorants se distingue en deux types:

I.5.1. Toxicité par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible.

De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, en gendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques,...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes,...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50 % des espèces animales testées en expérimentation [18].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35 %) ou stimulés (à 65 %) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A [18,19].

I.5.2. Toxicité par les colorants alimentaires

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les colorants synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait [20].

Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- ◆ Irritation du tube digestif.
- ◆ Diminution de la croissance.
- ◆ Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain:

- ◆ Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- ◆ Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

I.6. Les impacts et dangers environnementaux des colorants

I.6.1. Cancers

Même si la plus part des colorants ne sont pas nocifs, leurs sous-produits en revanche sont bien souvent la cause de maladies car ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et tératogènes comme des amines cancérigènes pour les azoïques [21].

I.6.2. L'eutrophisation

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'eau. Ces ions minéraux produits en trop grande quantité peuvent devenir toxiques pour la vie sous-marine et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques entraîne une prolifération anarchique et conduit à la diminution de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les profondeurs des cours d'eau et des eaux stagnantes[21].

I.6.3. La sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont déversées dans le milieu récepteur via des rejets réguliers, les processus naturels de régulation (l'autoépuration du milieu) ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène «le professeur en chimie de l'environnement Stanley E. Manahan de l'université du Missouri estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans 1L d'eau» [21].

I.6.4. La couleur, turbidité et odeurs

L'accumulation des MO dans les cours d'eau engendre de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs indésirables et coloration anormales. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 6 - 10g/L. En dehors de l'aspect

inesthétique, les agents colorants sont des obstacles pour la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques[21].

I.6.5. La bioaccumulation

Certaines substances ne pouvant pas être dégradées comme par l'effet de micro-organismes restent présente dans le milieu ou elles se trouvent et sont donc récalcitrantes. Elles peuvent par conséquent entrainer une dispersion potentiellement nocive pour les êtres peuplant la zone.

I.7. Procédés de traitements des colorants

La pollution de l'environnement est l'un des problèmes major dans le monde, les industries constituent la première source de pollution y compris l'industrie textile. Cette dernière génère plus de 28.10^4 tonnes de colorants annuellement dans le milieu naturel [22]. Les colorants doivent être séparés et éliminés des rejets selon l'ensemble des procédés de traitements conventionnels: chimiques, physiques et biologiques. Les procédés chimiques comptent les procédés d'oxydation classique (par des oxydants tels que: NaOCl, ozone, H_2O_2) et les procédés d'oxydation avancée. Pour les procédés physiques, on peut citer la coagulation floculation et la décantation, les techniques membranaires, l'échange d'ions et l'adsorption. Les procédés biologiques couvrent les traitements aérobie et anaérobie.

La présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients, en vue de mieux les situer par rapport à leur applicabilité dans le contexte économique des pays en développement [23].

I.7.1. Procédés chimiques

Ces procédés s'appliquent aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation. L'oxydation et la réduction sont les méthodes chimiques les plus connues. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont H_2O_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , NaOCl et MnO_4 , et pour la réduction, le $Na_2S_2O_4$. L'oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants, et les colorants dispersés. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

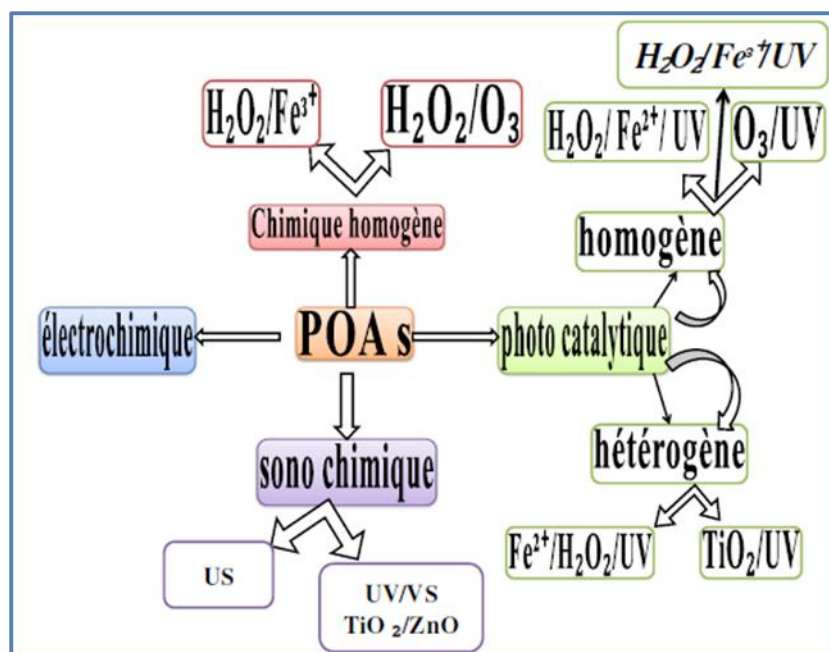


Figure I.12 : Différents procédés d'oxydation avancés (POA) [23].

I.7.2. Procédés physiques

I.7.2.1. Adsorption

C'est la méthode la plus utilisée dans le traitement des eaux usées, elle est basée sur le contact entre l'effluent et la poudre ou les granules poreux, tels que le charbon actif, l'argile, déchets agricoles et les grignons d'olive.

Cette technique présente l'inconvénient du fait que la pollution déplace de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures et onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [2].

I.7.2.2. Filtration membranaire

Les différentes techniques de filtration peuvent être appliquées comme procédés principaux ou après traitement pour la séparation et la purification des effluents colorés.

- ◆ L'osmose inverse et la nanofiltration peuvent enlever les colorants réactifs hydrosolubles.
- ◆ La microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une membrane écran.

- ◆ L'ultrafiltration s'applique à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en prétraitement ou en combinaison avec d'autres traitements.

1.7.2.3. Coagulation/floculation

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour enlever davantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui avec les polluants organiques forme des floes. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Tableau I.1 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [22]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Floculation	Alun ; Chaux ; FeCl ₃ ; Polyélectrolytes	Equipements simples, Décoloration relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO.
Filtration sur membranes	Osmose inverse ; Nanofiltration ; Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités.	Investissement important ; Sélectif ; Encrassement rapide des membranes ; Pré et post traitements nécessaires.
Adsorption	Carbone activé ; Silice.	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	Investissement et coûts de fonctionnement élevés ; Lent et limité en volume ; Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; Sélectif ; Formation de boues.
Oxydation chimique	Ozone ; Réactif de Fenton ; Chloration.	Traitements de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnements très élevés ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus ; Coûts élevés ; Formation de sous produits de chloration (trihalométhanes) cancérigènes.

I.7.3. Procédés de traitements biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables.

Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie, ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie [24], dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

I.7.3.1. Procédés de traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques, il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles.

I. 7.3.2. Procédés de traitement anaérobie

Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé de traitement présente une efficacité importante pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevée.

Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxiques que les composés initiaux.

I.8. La fuchsine

La fuchsine est un colorant rouge violacé. Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Dans un tout autre domaine, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau (aussi appelés « tatouages ») persistants notamment en radiothérapie externe.

Cette substance a été brevetée par la société Renard Frères au milieu du XIXe siècle. Le nom de « fuchsine » est dérivé de *Fuchs* traduction de « renard » en allemand. Ce nom évoque aussi la couleur proche de celle des fleurs de fuchsia. La nomenclature chimique de la

fuchsine est le 4-[(4-Aminophenyl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidène) méthyle] Aniline hydrochloride ou bien le hydrochloride rosaniline [25].

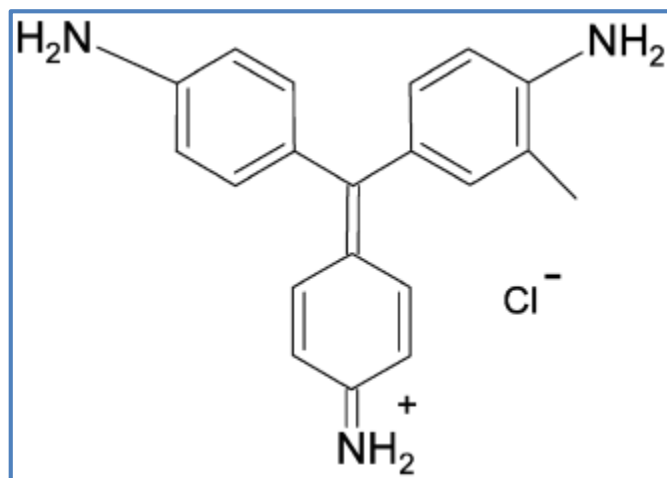


Figure I.13 : Fuchsine basique [25].

I.8.1. Utilisation de la fuchsine basique

I.8.1.1. En industrie textile

La fuchsine tient toujours une place dans la teinture et impression des fibres textiles ; mais il est évident que cette place est moins grande qu'autrefois par suite des nouvelles couleurs qui ont surgi. De plus, si comme éclat la fuchsine est remarquable, sa solidité à la lumière et aux divers agents chimiques est très faible ; or aujourd'hui on exige de plus en plus des nuances solides [1].

❖ Coton

- ◆ **Teinture de coton** : Les procédés de teinture de coton pour le violet de paris s'appliquent à la fuchsine. Les nuances les plus vives s'obtiennent à l'albumine. La fuchsine sert surtout pour les nuances modes en mélange avec d'autres couleurs basiques comme l'auramine qui donne des ponceaux, la chrysoïdine qui fournit des grenats, la safranine qui conduit à des bordeaux.
- ◆ **Impression sur coton** : La fuchsine, alliée au bois jaune ou au campêche, sert pour produire des jaunes et des grenats.

❖ Cuir

On le teint au trempé, sur bain neutre. Il est rare que l'on serve de la fuchsine pure, c'est surtout en mélange quelle est employée.

❖ Soie

Sur des bains acidulés par l'acide acétique ou l'acide tartrique la soie est colorée par la fuchsine.

❖ **Papier**

La fuchsine est utilisée pour la teinture du papier sec.

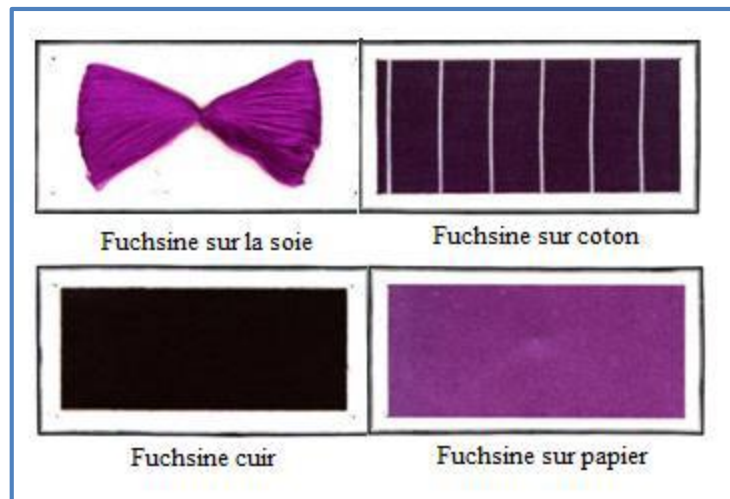


Figure I .14: Photographie de coloration de F B sur les fibres textiles et papier [1].

I.8.1.2. En médecine et biologie

- ❖ **Radiothérapie :** En radiothérapie externe des tracés persistants (tatouages) sont appliquées à la fuchsine pour fixer les champs à la peau qui correspondent à la zone tumorale à irradier.
- ❖ **Colorations au microscope photonique :** Pour permettre l'observation des organites en microscopie photonique, la fuchsine basique est utilisée pour la coloration de tissu biologique acide (basophile).
- ❖ **Coloration des tissus collagènes :** la fuchsine phéniquée, préparée à partir de la fuchsine basique l'alcool absolu et la solution d'acide phénique, est utilisée pour la coloration des tissus collagènes.
- ❖ **Colorations histochimiques**
 - ◆ **Coloration de Feulgen:** Le réactif de Schiff préparé à partir de la fuchsine basique est le colorant le plus utilisé pour l'hydrolyse de l'ADN. Il se fixe sur les groupements aldéhydiques libérés pour donner une coloration rouge aux chromosomes.

- ◆ **Coloration de Gram:** C'est une coloration qui permet de mettre en évidence les propriétés de la paroi bactérienne, et d'utiliser ces propriétés pour les distinguer et les classer [1].

I.8.1.3. En chimie

La Fuchsine basique est peu utilisée comme indicateur d'oxydo-réduction dans l'intervalle du pH 1.0 - 3.1 [1].

I.8.2. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique

Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique sont regroupées dans le Tableau II.2

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine [1]

Aspect	Solide sous forme de cristaux, poudre, vert métallique.
Nomenclature	4-[(4-Aminophenyl) (4-imino-2,5- cyclohexadien- 1-ylidene)methyl]-2 methylbenzenamine ,hydrochloride
Famille	Triphénylméthane
Formule brute	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₃
Appellation chimique	Fuchsine basique
Masse molaire (g/mol)	337,85
λ max	546
Solubilité dans l'eau (g/L) à : 25 °C 20°C	4 2,65
Solubilité dans l'alcool (mg/mL)	30
Densité à 20°C (g/mL)	1,22
Point de fusion (°C)	237,5

I.9. Conclusion

Les colorants sont parmi les polluants organiques qui se manifestent en grande quantité dans les rejets industriels. Ils sont difficiles à traiter à cause de leur structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradable.

Nous avons consacré ce chapitre pour présenter des notions de base et des généralités sur les colorants : classification, application, toxicité, les impacts et dangers environnementaux des colorants ainsi que les procédés de traitements, suivi d'une description de la fuchsine basique qui nous avons utilisé comme adsorbat dans notre présent travail.

CHAPITRE (II)

ADSORPTION ET MATERIAUX ADSORBANTS

II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène de surface ne doit pas être confondu avec l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases mises en jeu: gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [26].

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. L'adsorption

II.2.1. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont [27] :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : liquide/solide ou gaz/solide. On parlera donc de couples (adsorbat/adsorbant).
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques.
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases.

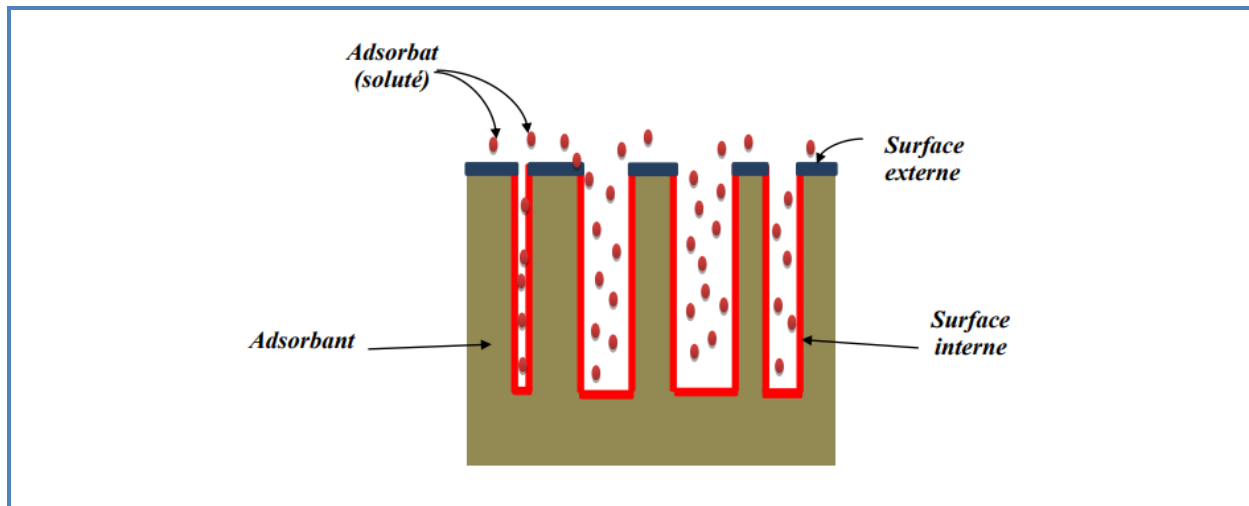


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [27].

II.2.2. Types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption [28] :

- ✚ L'adsorption physique « **physisorption** »
- ✚ L'adsorption chimique « **chimisorption** ».

II.2.2.1. Adsorption physique (physisorption)

La physisorption est un processus caractérisé par des forces d'interaction d'énergies peu importante entre le matériau solide et le substrat (forces de Van Der Waals). Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals (**figure II.2**) [29, 30]. La physisorption est caractérisée par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [31].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [27].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [32].

II.2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption est chimique, lorsqu'elle résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van Der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc ruptures et créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par [33,30] :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité.

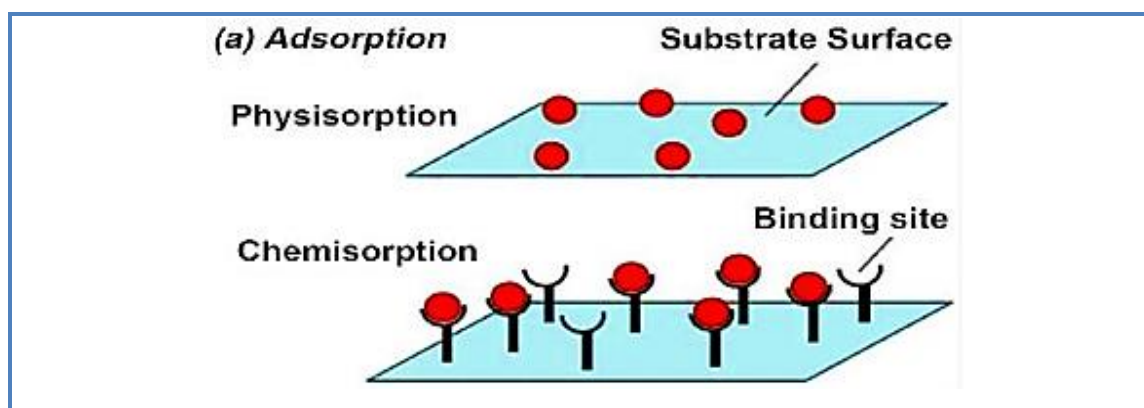


Figure II.2. Phénomène d'adsorption chimique et physique [34].

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [27].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.2.3. Mécanismes d'adsorption

La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend une étape d'adsorption et trois étapes de transfert de matières (diffusion) [30,35].

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté au sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

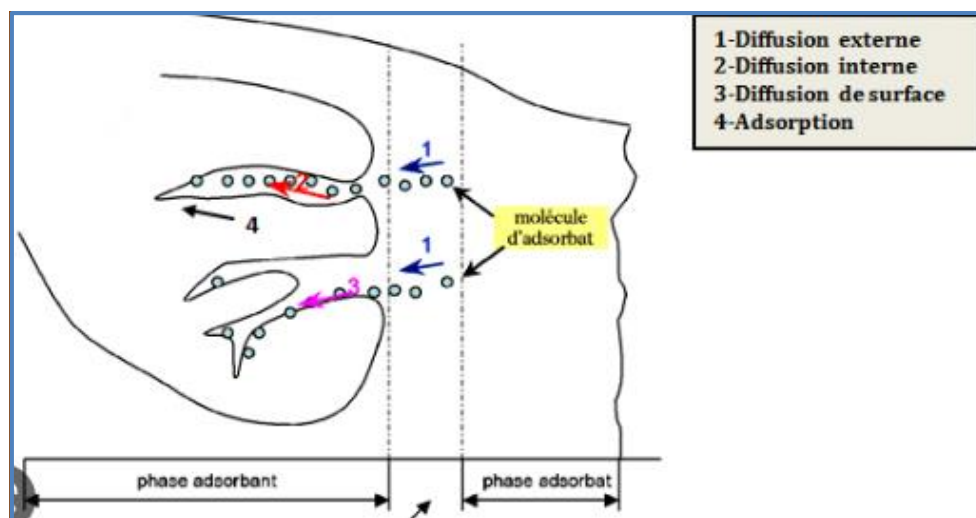


Figure II.3 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain [30].

II.2.4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

II.2.4.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques [36].

➤ La surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à

l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [37].

➤ **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 [38].

➤ **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'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [39].

II.2.4.2. Caractéristiques de l'adsorbat

➤ **La solubilité**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. On constate que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités [39].

➤ **La porosité**

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [40].

$$\Phi = \frac{V_{\text{pors}}}{V_{\text{total}}} \quad (\text{II.1})$$

- ✓ Φ : La porosité ;
- ✓ V_{pors} : Le volume des pores ;
- ✓ V_{total} : Le volume total du matériau.

II.2.4.3. Les paramètres physico-chimiques du milieu

➤ La concentration

L'adsorption de substances ou ions accroit avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [41].

➤ pH du milieu

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Pour cela, il est considéré comme l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorptions [39].

➤ La température

La température est un paramètre thermodynamique, extrêmement important dans le phénomène d'adsorption, qui peut être soit endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. L'adsorption physique est favorisée à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique) [42].

➤ L'agitation

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [41].

II.2.5. Isothermes d'adsorption

II.2.5.1. Définition de l'isotherme

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par: BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide [43].

II.2.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

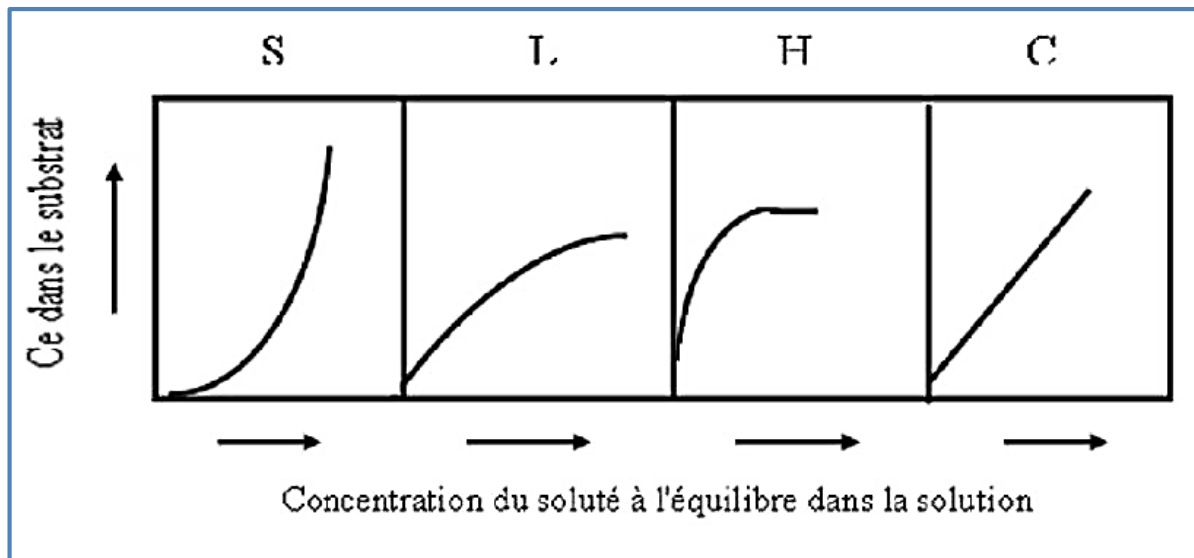


Figure II.4 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [43].

- **Les isothermes de type C** « partition constante » : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration [29].
- **Les isothermes de type L** « Langmuir » : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant [29].
- **Les isothermes de type H** « haute affinité » : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique [29].
- **Les isothermes de type S** « sigmoïdale » : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [29].

II.2.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat peut être déterminée par l'étude des isothermes d'adsorption. De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue [44] :

- ❖ Les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin,D-R) ;
- ❖ Les modèles à trois paramètres (Tóth, Sips).

II.2.5.3.1. Modèles mono-soluté à deux paramètres

- **Modèle d'adsorption de Langmuir**

Ce modèle est appliqué si l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle est décrit par l'expression suivante [45] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)}{1+(K_L C_e)} \quad (\text{II.2})$$

Des développements de l'équation (II.3) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L \times q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{II.4})$$

Où

q_e = capacité d'adsorption du solide (mg/g).

q_m = capacité d'adsorption maximale (mg/g).

C_e = concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

K_L = constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant et des conditions expérimentales (l/mg).

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (Forme II .3) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (Forme II.4), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine, nous permettent de déterminer q_m et K_L

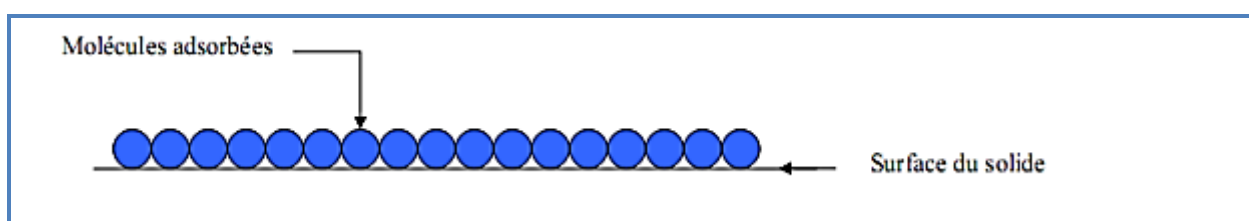


Figure II.5 : Modèle d'adsorption en monocouche [46].

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante [31]:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{II.5})$$

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- ✓ Défavorable pour $R_L > 1$
- ✓ Irréversible pour $R_L = 0$
- ✓ Favorable pour $0 < R_L < 1$

- **Modèle d'adsorption de Freundlich**

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Ce modèle est décrit par :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Sachant que :

q_e : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_f : la constante de Freundlich (L/mg).

n : paramètre énergétique de Freundlich.

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ [47].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure II.6).

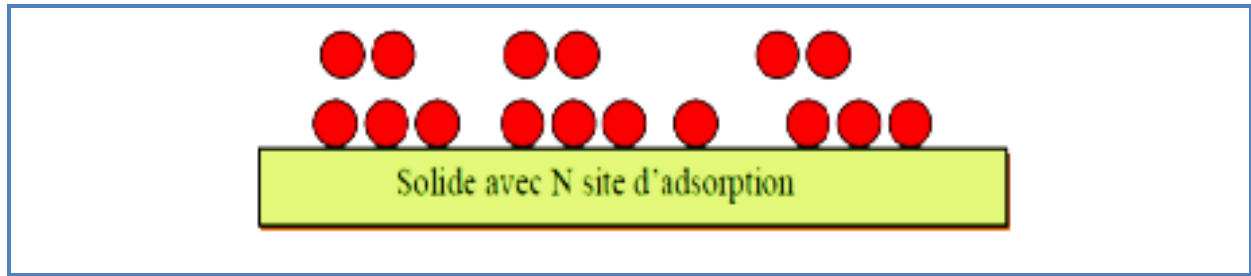


Figure II .6: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [47].

- **Modèle de Temkin**

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbant. L'adsorption est donc caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [48] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T C_e) \quad (\text{II.8})$$

Ou sous la forme linéaire :

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$B_T = R.T/b$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et A_T (L/g), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

- **Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)**

La théorie de Dubinin-Radushkevich repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. En général, ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation [47] :

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

q_{max} : Capacité d'adsorption à la saturation, elle représente le volume total des Micropores de l'adsorbant ;

β : Constante relie l'énergie d'adsorption E (kJ/mol), qui est défini comme le Changement d'énergie libre nécessaire pour transférer 1 mole d'ions à partir de la solution aux surfaces du solide et le potentiel Polanyi ε qui est égale à [47]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.11})$$

tel que :

R : la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol.K),

T : la température (K) de la solution.

La valeur de l'énergie de sorption, E (kJ/mol), peut être calculée à partir du paramètre de D-R, comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{II.12})$$

La valeur de E (kJ/mol) fournit des informations sur le type de mécanisme d'adsorption comme adsorption d'échange ionique, chimique ou physique. Une valeur de E entre 8 -16 kJ/mol correspond aux processus d'échange ionique chimiques. Dans le cas de E < 8 kJ/mol, le mécanisme d'adsorption est régi par sorption physique et il peut être dominé par diffusion de particules si : E > 16 kJ/mol [47].

Tableau II.2 : Récapitulatif des modèles d'isothermes.

Modèles	Equation non-linéaire	Equation linéaire	Tracé
Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)}{1 + (K_L C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
		$q_e = -\frac{1}{K_1} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
		$\frac{q_e}{C_e} = -K_1 q_e + K_1 q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
		$\frac{1}{C_e} = q_m K_1 \frac{1}{q_e} - K_1$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$
Freundlich	$q_e = K_f \times C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Temkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_t C_e)$	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$	$q_e = f(\ln C_e)$
(D-R)	$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \varepsilon^2$	$\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$

II.2.5.3.2. Modèles mono-soluté à trois paramètres

- **Modèle de Langmuir-Freundlich**

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme suit [47] :

$$q_e = \frac{q_m k_{LF} (C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + q_m k_{LF} (C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (\text{II .13})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre ;

k_{LF} : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich ;

q_m : Quantité adsorbée maximale (mg/g) ;

n : facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

- **Modèle de Toth**

Le modèle de Toth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse (Toth, 1962) à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson [48]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{(1 + (K_L C_e)^n)^{1/n}} \quad (\text{II .14})$$

C_e : Concentration à l'équilibre.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m : Capacité maximale d'adsorption.

n : Paramètre de l'équation de Tôth, il est caractéristique de l'hétérogénéité.

K_T : Constante d'équilibre d'adsorption.

- **Modèle de Sips**

Le modèle de Sips (Sips, 1948) est quant à lui peu cité. Il est de la forme suivante et est généralement mieux validé quand $n > 1$:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_L C_e)^n}{1+(K_L C_e)^n} \quad (\text{II.15})$$

Il est possible de retrouver son expression en appliquant la loi d'action de masse, comme pour l'expression de Langmuir dont il est issu, mais en considérant que n molécules de soluté sont adsorbées par site, ce qui revient à écrire que la stœchiométrie de la réaction d'adsorption est de « n » molécules de soluté pour un site libre sur l'adsorbant. Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la valeur de n est plutôt supérieure à 1 [48].

II.2.5.4. Validité des modèles

L'adéquation des modèles aux résultats expérimentaux de la cinétique ou de l'isotherme d'adsorption est vérifiée dans un premier temps par le biais du coefficient de détermination (R^2) relatif à l'équation linéaire du modèle, puis par les fonctions erreurs. Le modèle ayant (R^2) le plus élevé et les plus faibles erreurs, étant le plus adéquat.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi trois types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans littérature Dans ce contexte, on a choisi trois types de fonction d'erreur (χ^2 , RMSE et ΔQ) parmi les plus utilisés dans la littérature [49, 50].

The chi-square (χ^2) :

$$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \quad \text{II.16}$$

Le pourcentage moyen d'erreur (RMSE):

$$\sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})_i^2} \quad \text{II.17}$$

Ecart type relatif (ΔQ) :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(q_{e,cal} - q_{e,exp})}{q_{e,exp}} \right| * 100 \quad \text{II.18}$$

Où :

$q_{e,exp}$: quantité adsorbée (mg/g) obtenue expérimentalement ;

$q_{e,cal}$: quantité adsorbée (mg/g) trouvé en utilisant le modèle ;

N : le nombre de données.

II.2.6. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. L'étude cinétique de processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [36].

II.2.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide. L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.19})$$

Où:

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre ;

t : le temps (en min) ;

K_1 : la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (II.19) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [36] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - K_1 . t \quad (\text{II.20})$$

II.2.6.2. Modèle du pseudo-second

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.21})$$

Où:

q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre.

t : est le temps (en min).

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption (en g/mg.min).

Après intégration de l'équation (II.21) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [36] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.22})$$

II.2.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire [36] :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (\text{II.23})$$

K_d : Constante de la vitesse de la diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2}).

C : Constante.

Tableau II.3 : Récapitulatif des modèles cinétiques.

Modèles	Equation linéaire	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \times t$	$\text{Ln}(q_e - q_t) = f(t)$
Deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t} = f(t)$
Diffusion intra particule	$q_t = K_{\text{int}} \times t^{\frac{1}{2}} + C$	$q_t = f(t^{1/2})$

II.2.7. Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère permettant de différencier entre la chimisorption et la physisorption. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [51] :

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.24})$$

Et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmhotz :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{II.25})$$

Où :

K_D : Coefficient de distribution (L/g).

ΔH^0 : Enthalpie (kJ/mole).

ΔS^0 : Entropie (kJ/mole).

ΔG^0 : Energie libre (kJ/mole).

R : Constante des gaz parfaits (**8,314 J/mole. K**).

T : Température (K).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

II.2.8. Domaine d'application de l'adsorption

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : Celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides. Il s'agit toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent [52] :

- ❖ La décoloration des jus sucrés ;
- ❖ La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- ❖ Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- ❖ La dessiccation des produits organiques industriels.

II.3. Matériaux adsorbants

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications à l'échelle industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau, 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.

II.3.1. Les propriétés des adsorbants

II.3.1.1. Structure poreuse

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille. Selon cette classification, il existe trois catégories de pores [53] :

- ❖ Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- ❖ Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;

- ❖ Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau II.4). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

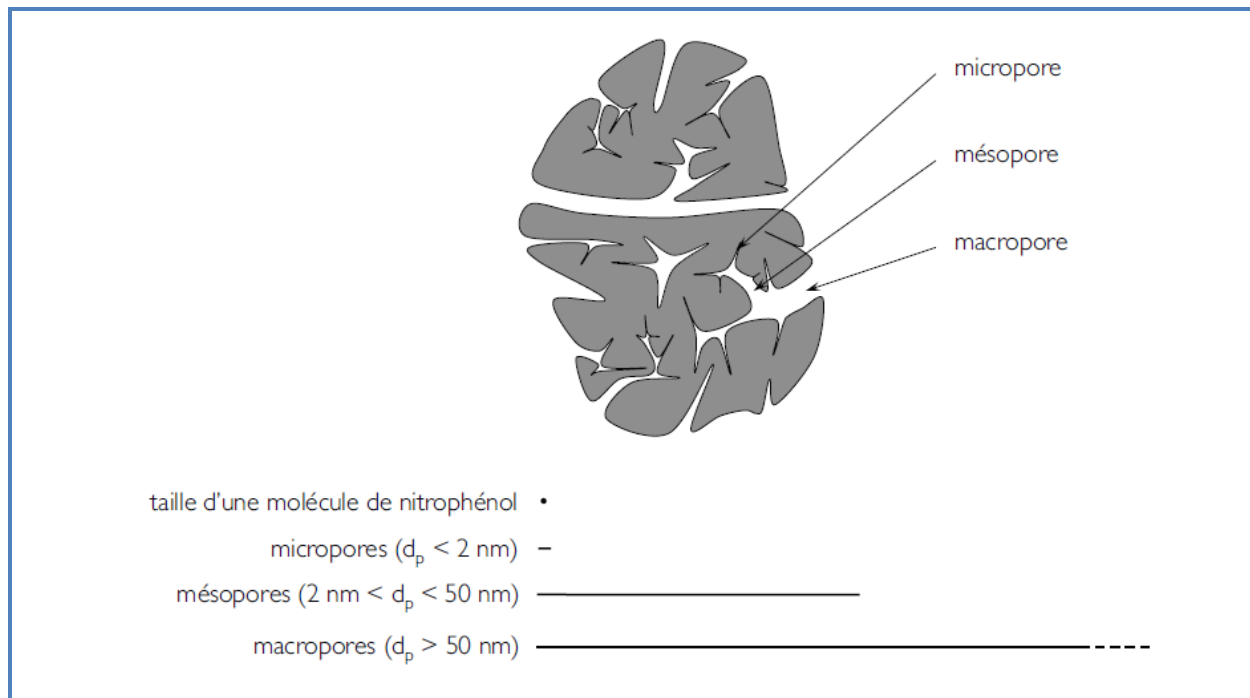


Figure II.7 : Représentation schématique à l'échelle de la porosité d'un adsorbant.

II.3.1.2. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique d'un matériau ou aire massique (en m^2/g) est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores [54,29].

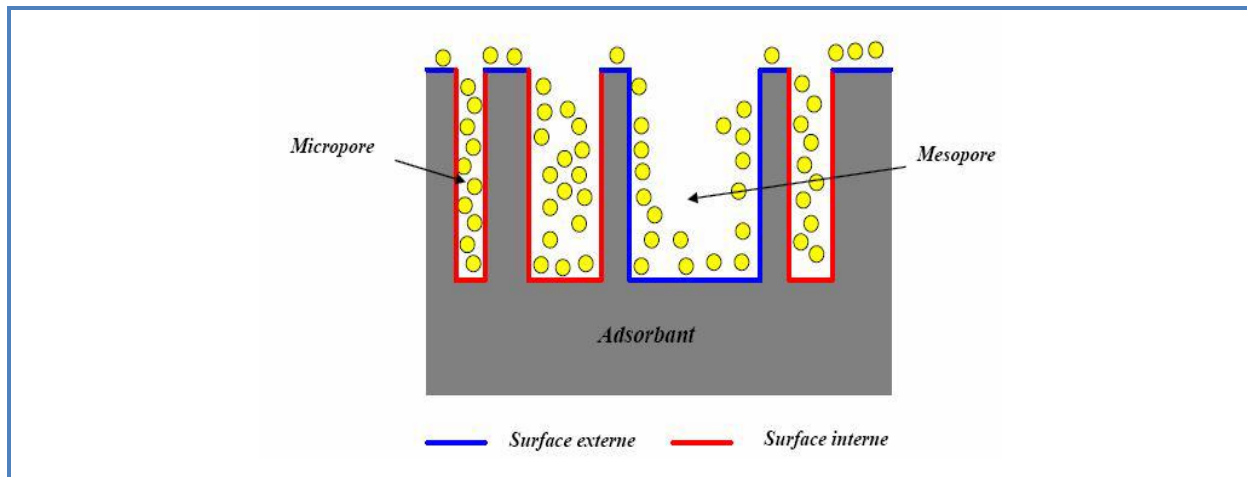


Figure II.8 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores les plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode B.E.T [54].

II.3.2. Principaux types d'adsorbants

➤ *Les zéolites*

Les zéolites sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolites, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$. mais, ils présentent une bonne sélectivité [55].

➤ *Les charbons actifs*

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction des précurseurs (matériau de départ) et de la méthode

d'activation. Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grains, poudre ou fibre (pouvant se présenter sous forme de tissu ou feutre) [55].

➤ **L'alumine activée**

Les aluminés activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0,5H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les aluminés activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [29,55].

➤ **Les gels de silice**

Ils sont préparés par précipitation ou synthèse sol-gel. Les groupements Si-OH de surface conduisent à la formation de liaisons hydrogène avec les molécules polaires. La surface spécifique des gels de silice varie de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [29].

➤ **Les argiles activées**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolites, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [29].

➤ **Les adsorbants à base de polymère**

Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu le polystyrène, c'est un copolymère du styrène et du divinylbenzène liées entre eux par des chaînes de type ponts divinylbenzène, ce qui confère une porosité inter-chaîne à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [29].

➤ **Bioadsorbants**

Le terme bio-adsorbant ou biomatériau désigne un grand nombre d'origines biologiques ou végétales permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. L'idée d'utiliser ces substances naturelles (bioproduits, bio polymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine

pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans. Ces ressources doivent être non toxiques, abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

II.3.3. Description de l'espèce du biomatériau utilisé

II.3.3.1. Origine

Le figuier de barbarie est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique et le sud des Etats unis, qui a été introduite en Europe et en Afrique du Nord vers le 16ème siècle par les expéditeurs [56].

II.3.3.2. Distribution géographique

Le figuier de barbarie est une plante intéressante en raison des conditions environnementales dans lesquelles elle se développe et sa résistance aux conditions climatiques les plus hostiles. Environ 1500 espèces de cactus appartenant au genre *Opuntia* ; et sont cultivées dans de nombreux pays, notamment : le Mexique, les Etats-Unis, la Chine, l'Afrique et l'Italie ainsi que dans d'autres aires géographiques. En Algérie, les plantations du figuier de barbarie sont réparties dans les hauts plateaux, à Batna, Biskra et bordj Bou Arreridj, Constantine, sur les hauts plateaux Algéroise à 550 mètres, et environs 750 mètre à M'sila, et même à Laghouat. La figure II.8 montre la distribution géographique du figuier de barbarie dans le monde [57].



Figure II.9 : Répartition mondiale de figue de barbarie [57].

II.3.3.3. Biologie du figuier de barbarie

Le figuier de barbarie est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique, qui a été introduite en Afrique du Nord vers le 16ème siècle. C'est une plante robuste qui peut mesurer jusqu'à 5 mètres de hauteur (figure II.10.a), avec un tronc épais et ligneux. Ses articles

aplatis en forme de raquettes (cladodes) (figure II.10.b) de couleur vert mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm et une largeur de 15 à 30 cm, sont couverts de petites aréoles, d'épines et de glochides blancs. Ses fleurs, marginales sur le sommet des cladodes, sont hermaphrodites, de couleur jaune et deviennent rougeâtres à l'approche de la sénescence de la plante (figure II.10.c). Ses fruits sont des baies charnues ovoïdes ou piriformes pourvues d'épines (figure II.10.d). Ils sont généralement verdâtres ou jaunes à maturité. La pulpe est toujours juteuse, de couleur jaune-orangé, rouge ou pourpre parsemée de nombreuses petites graines [58].

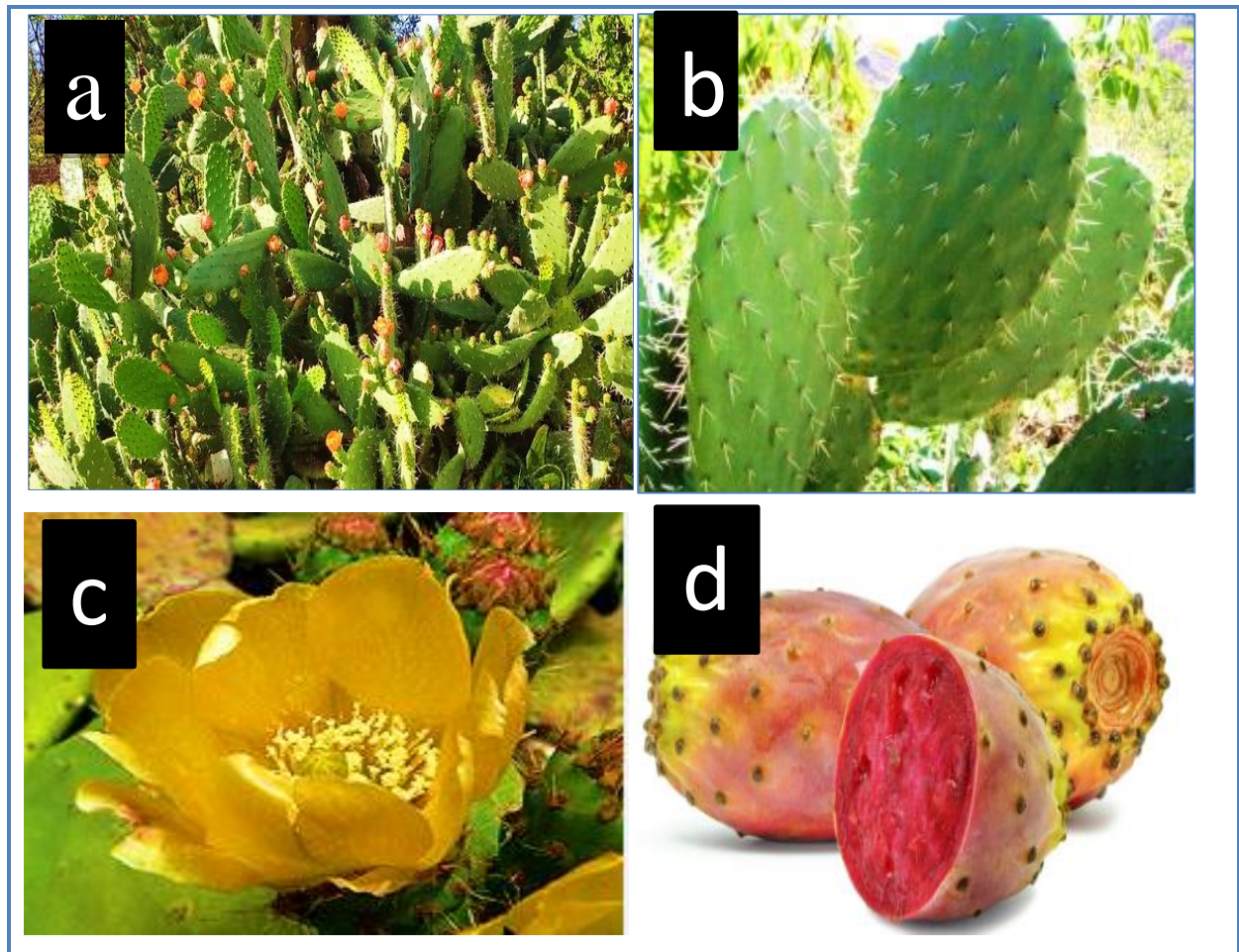


Figure II.10 : Figuiers de barbarie : a) plante, b) cladodes, c) fleurs, d) fruit [58].

II.3.3.4. La graine de la figue de barbarie

Les graines de figue de barbarie sont caractérisées par leur dureté et leur formes plates, plus au moins réniformes ou lenticulaires. Le pourcentage et le nombre de graines par fruit varie en fonction de plusieurs facteurs dont la variété, la physiologie et l'environnement de culture [59].



Figure II.11. Figue de barbarie.

II.3.3.5. Composition chimique des grains

Les graines du cactus ont suscité ces dernières années beaucoup d'intérêt et les études se sont multipliées pour caractériser leur constituants afin d'évaluer surtout leur valeur nutritive. Cependant, l'attention s'est focalisée surtout sur les huiles contenues dans ces graines [60].

Les graines de figue de barbarie présentent des taux élevés de protéines, de lipides, fibres, cendres et glucides [58].

Tableau II.4 : Composition chimique des graines du figuier de barbarie [58]

Constituant	Pourcentage
Eau	5-6%
Huile	7-8.5%
Minéraux (Cendre)	1.3%
Lignine klason	18%
Protéines	11-12%
Celluloses	30%
Autres polysaccharides	27%

II.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption, on a aussi détaillé le mécanisme et cité les différents facteurs influençant. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin nous avons donné une description sur le biomatériau utilisé.

CHAPITRE (III)

REACTIFS, MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à l'élimination du colorant.

Nous décrirons aussi les protocoles expérimentaux,

Notre travail consiste à l'étude de l'adsorption du colorant (la fuchsine basique) sur la poudre des graines de figue de barbarie utilisé brute GFB-B et modifiée GFBM, et on a testé aussi avec le charbon, nous avons essayé d'étudier l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption qui sont :

- ◆ Effet de masse d'adsorbant ;
- ◆ Effet de concentration initiale en colorant ;
- ◆ Effet du pH de la solution ;
- ◆ Effet de température.

III.2. Matériels et produits

III.2.1. Produits utilisés



La fuchsine basique (FB)



Acide chlorhydrique (HCl)



Hydroxyde de sodium (NaOH)



Chlorure de sodium NaCl



Chlorure de fer FeCl₃



Chlorure de cuivre CuCl₂

III.2.2. Matériels utilisés



Une balance analytique de type Adventurer



Spectrophotomètre UV-visible de type Agilent Cary 60 UV-Vis



Etuve (Memmert)



Tamiseuse (Retsch AS 200)



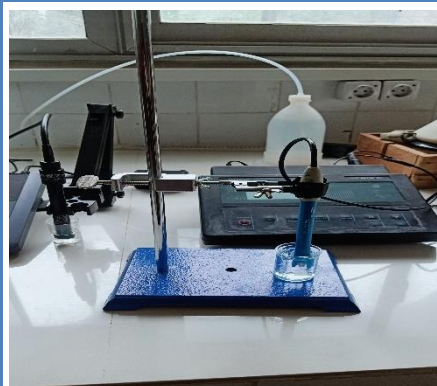
Agitateur magnétique



Plaque chauffante



Barreaux magnétiques



pH-mètre (InolabpH7310)



Thermomètre

III.2.3. Verreries et instruments

		
<p>Béchers de (50 à 1000 mL)</p>	<p>Erlenmeyers de 100 mL</p>	<p>Fioles jaugées de (100, 250, 500,1000 mL)</p>
		
<p>Pipettes (graduée, jaugée)</p>	<p>poire</p>	<p>Cristallisoir</p>
		
<p>Verre de montre</p>	<p>Tubes à essais</p>	<p>Entonnoir</p>
		
<p>Spatule</p>	<p>Micro-Pipettes</p>	<p>Eprouvette graduée</p>
		
<p>Mortier et pilon</p>	<p>Pissette</p>	<p>Spatule;</p>

III.3. Préparation et conditionnement des adsorbants

La matière brute (les graines de figues de barbarie) a été préalablement lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Le matériau a été séché sous une température ambiante, ensuite mise dans une étuve à 105° pendant 12h. L'échantillon a été, par la suite, broyé puis tamisé afin d'obtenir une poudre homogène. La poudre obtenue est lavée avec l'eau distillée plusieurs fois, puis séchée dans une étuve. L'échantillon sec ainsi obtenu noté (GFB-B) était conservé dans le dessiccateur afin d'être utilisé comme matériau adsorbant.

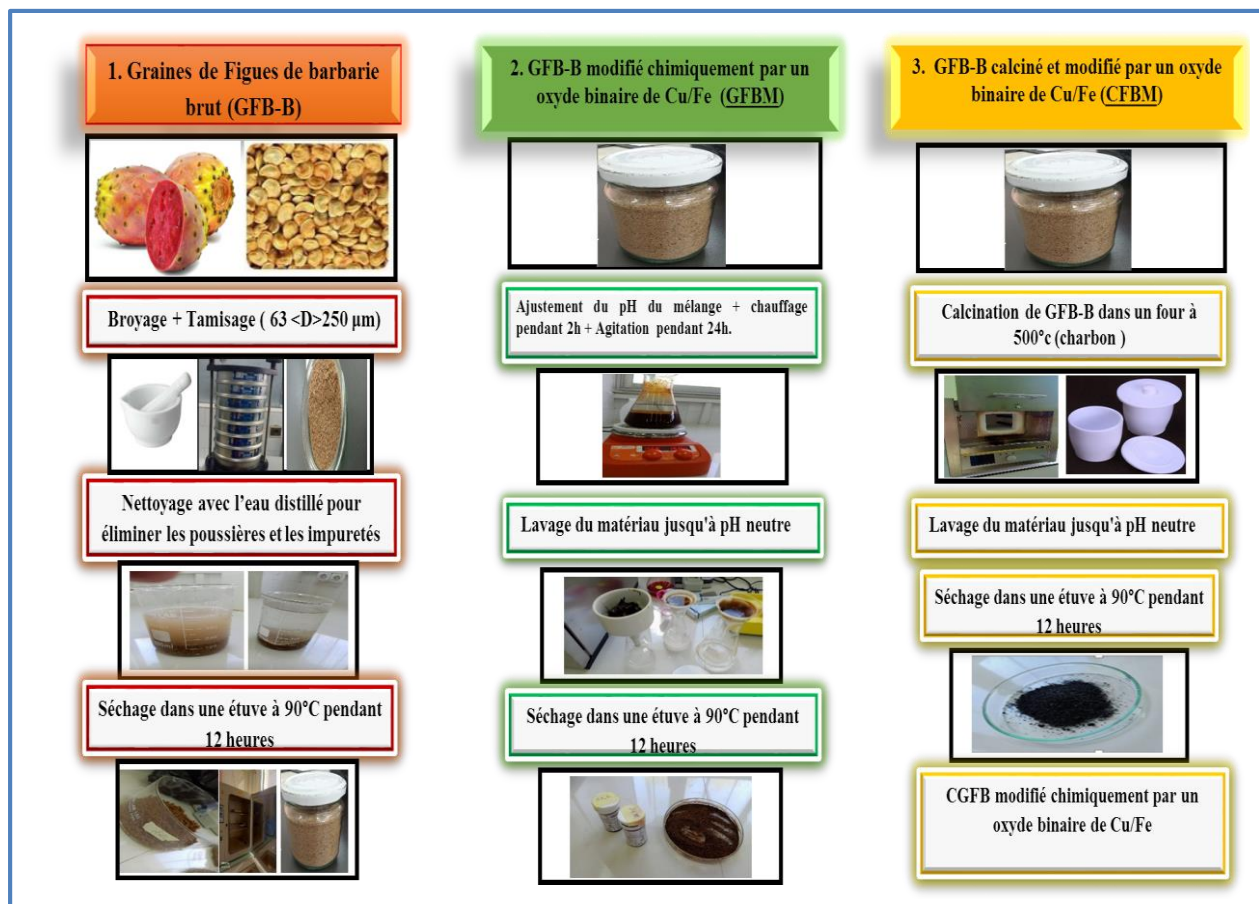


Figure III.1 : Les protocoles de préparation des deux matériaux GFB-B et GFBM.

III.4. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant

III.4.1. Analyse granulométrique

La granulométrie est un paramètre important dans l'adsorption, car il conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit plus le transfert vers le centre est rapide. En outre, un adsorbant

microporeux sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules plus volumineuses.

Les biosorbants broyés sont passés à travers une série de tamis moléculaires avec des mailles différentes. Cette étape permet la séparation des différentes tailles et l'obtention de différentes fractions. Pour les études ultérieures, seulement la fraction de taille : $63 \mu\text{m} < \varnothing < 250 \mu\text{m}$ est conservée.

III.4.2. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. Une masse de 1 g de **GFB-B** et 1 g de **GFBM** est mise dans un creuset et pesée avant d'être séchée à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese [61,62].

Le taux d'humidité (H%) peut être calculé par la formule suivante :

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

m_1 : Masse du matériau avant séchage (g) ;

m_2 : Masse du matériau après séchage (g).

III.4.3. Masse volumique apparente

On introduit une quantité (m) du biomatériau (GFB-B et GFBM) dans une éprouvette graduée puis elle est tassée pendant une quelques minutes pour compactée. Le volume précis occupé par le matériau est noté.

La masse volumique apparente est donnée par la formule suivante [62] :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

ρ_{app} : la masse volumique apparente (g/cm^3)

m : la masse du matériau (g) ;

V : volume occupé par le matériau dans l'éprouvette (cm^3).

III.4.4. Le pH

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution. La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport de l'acidité lorsque le matériau est en contact avec la solution. On introduit 1 g de chaque matériau dans 100 ml d'eau distillée, de façon à les mouiller totalement. On agite le mélange, pendant 24 h, puis, on le laisse au repos pendant 20 min. Ensuite, on filtre et on mesure le pH du filtrat à l'aide d'un pH-mètre.

III.4.5. La conductivité

La conductivité caractérise la résistance au passage du courant en solution contenant les porteurs de charge ou ions : cation et anion y compris les protons H^+ et les hydroxyles OH^- apportés par le changement de pH de la solution. La conductivité est réalisée par l'introduction des échantillons de GFB-B et GFBM secs, dans l'eau distillée avec un rapport de 1/20 (m/v).

III.4.6. pH du point de charge ZERO des adsorbants

Le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. Autrement dit, le PZC correspond au pH où les bilans des protons H^+ , sorbés et désorbés, est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle. Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle [40,63].

❖ Procédure

Préparation d'une solution de NaCl (0.01M) à différents pH (allant de 2 à 10). Le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 1M. 100 mL de chaque solution de NaCl contenant une masse de 0,05 g de l'adsorbant (**GFB-B**) et de 0,05 g (**GFBM**) sont agitées pendant 24h à une vitesse de 250 tr/min. Après ce temps-là on mesure le (pH_f) des solutions. Ensuite, on trace les courbes $pH_f = f(pH_i)$ et la bissectrice $pH_i = f(pH_i)$.

III.5. L'adsorbat

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant cationique, la fuchsine est un colorant rouge violacé, ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens.

Dans les autres domaines, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau aussi appelés « tatouages » persistants notamment en radiothérapie externe [64].

François-Emmanuel Verguin déposa le 8 avril 1859 un brevet pour cette substance qu'il avait réussi à synthétiser, et le vendit la même année à la société Renard Frères qui la mit sur le marché sous le nom commercial de magenta, tandis que d'autres producteurs la nommaient « fuchsine » évoquant la couleur des fleurs de fuchsia [65].



Figure III.2 : La fuchsine basique.

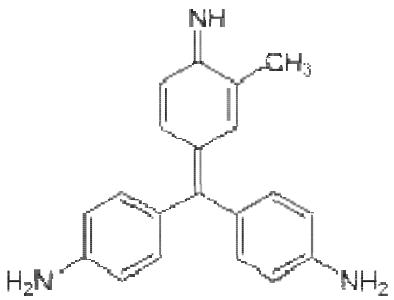
III.5.1. Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

1. Solubilité élevée dans l'eau ;
2. Analyse simple par spectrophotomètre UV-Visible ;
3. Modèle de structure cationique ;
4. Tension de vapeur faible ;
5. Toxicité du colorant ;
6. Faible volatilité.

L'ensemble des propriétés physiques et chimiques sont récapitulés dans le tableau III.1

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques de la fuchsine basique [67,65]

Propriétés chimiques	<i>Structure</i>	
	<i>Formule brute</i>	$C_{20}H_{20}ClN_3$
	<i>Masse molaire</i>	337,846 g/mol
Propriétés Physiques	<i>T° de fusion</i>	235 °C (Décomposition)
	<i>Solubilité</i>	2650 mg/L d'eau à 25°C

III.5.2. La spectrophotométrie UV-Visible

III.5.2.1. Définition

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [66,67].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [67,68], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [67,69].

III.5.2.2. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure III.3). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [67,70].

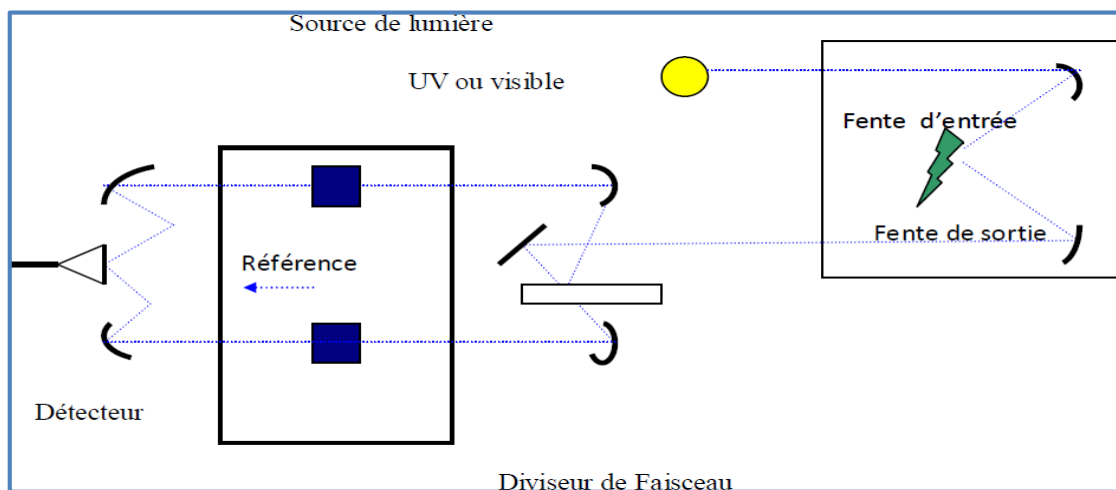


Figure III.3 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [67,70].

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-Visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 200 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [67,71]

a) La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [66,67].

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{III. 3})$$

Ou bien sous sa forme actuelle est :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{III. 4})$$

Avec:

A : absorbance ;

ε : coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) ;

C : concentration (mol/L) ;

l : épaisseur de la cuve (cm) ;

I_0 : intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente) ;

I : intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [67,70].

L'absorbance varie avec la longueur de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé «domaine de validité de la méthode», déterminé par étalonnage [31,71].



Figure III.4 : Un spectrophotomètre UV-Visible type Agilent Cary60 UV-Vis.

III.5.2.3. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement (figure III.5) [72,67] :

- d'une source lumineuse ;
- d'une cellule de mesure ;
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.

◆ Sources lumineuses

Beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources :

- Une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).

- Une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (quartz) pour la partie visible du spectre (à partir de 350 nm). La lampe à arc xénon qui couvre tout le domaine de 200 à 1100 nm, est utilisée pour les appareils de routine. Cette source plus énergétique est souvent utilisée. Elle est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1100 nm.



Figure III.5 : Lampe UV au deutérium.

◆ Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur

Le monochromateur, est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre. Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de sortie (figure III.6).

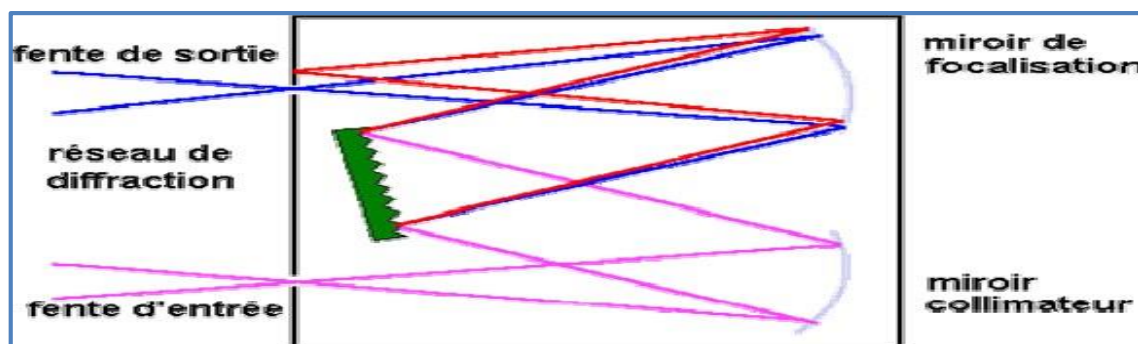


Figure III.6 : Monochromateur à réseau.

◆ Cellules

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies.

On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet.

◆ Détecteurs

Le signal lumineux est convertit en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique. On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium).

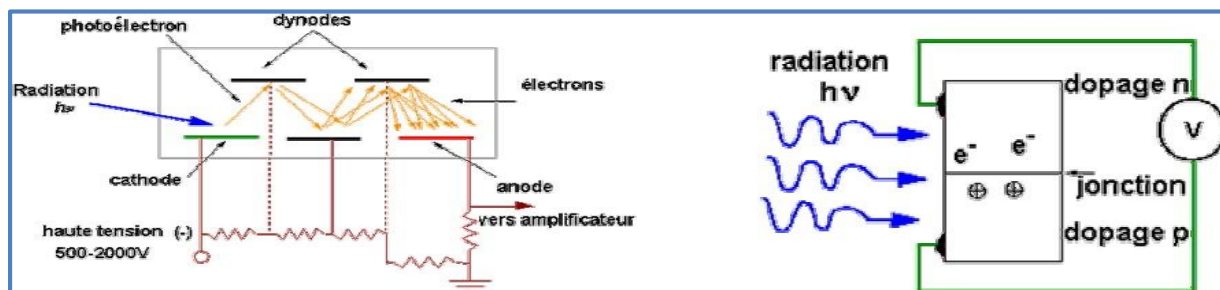


Figure III.7: Photomultiplicateur.

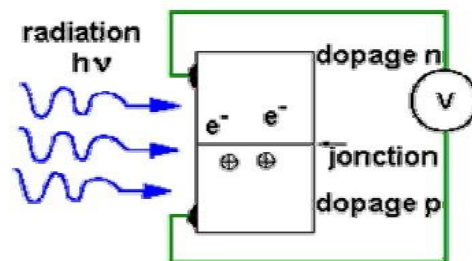


Figure III.8: Photodiode.

III.5.3. Applications

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative [71,67].

◆ Analyse qualitative (identification des substances)

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

◆ Analyse quantitative

Les mesures en UV-Visible reposent sur la loi de Beer-Lambert ; qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

III.5. Principe d'étalonnage avec spectrophotomètre

La méthode de mesure consiste à mesurer directement le rapport entre le flux incident et le flux transmis à travers l'éprouvette. Pour ces mesures, le spectrophotomètre fonctionne en mode « double faisceau ». La transmission du filtre est obtenue en faisant le rapport entre le signal « voie échantillon » et le signal « voie référence ». Ce mode de fonctionnement permet de corriger les variations d'émission de la source et les variations de transmission de l'atmosphère sur le trajet optique du faisceau [73,67].

III.6. Modes opératoires des essais d'adsorption de la fuchsine basique en mode discontinu

III.6.1. Préparation des solutions du colorant FB

La solution mère a été préparée par dissolution de 0,1 g de la fuchsine basique (FB) dans une fiole jaugée de 1 L, puis en complète avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge, pour avoir une concentration de 100 mg/L. Dans des fioles jaugées de 100 ml, on prépare une série de solutions filles, par dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées, en appliquant la loi de dilution, $C1.V1 = C2.V2$.



Figure III.9 : Solutions diluées du Fuchsine basique (FB).

III.6.2. Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{max} de la fuchsine basique

La figure III.10 représente le balayage entre 400 et 800 nm d'une solution de 10 mg/L du FB, introduite dans une cuve de 1 cm² et analysée par un spectrophotomètre UV-Visible. La longueur d'onde du maximum d'absorption de la FB est observée à 546 nm.

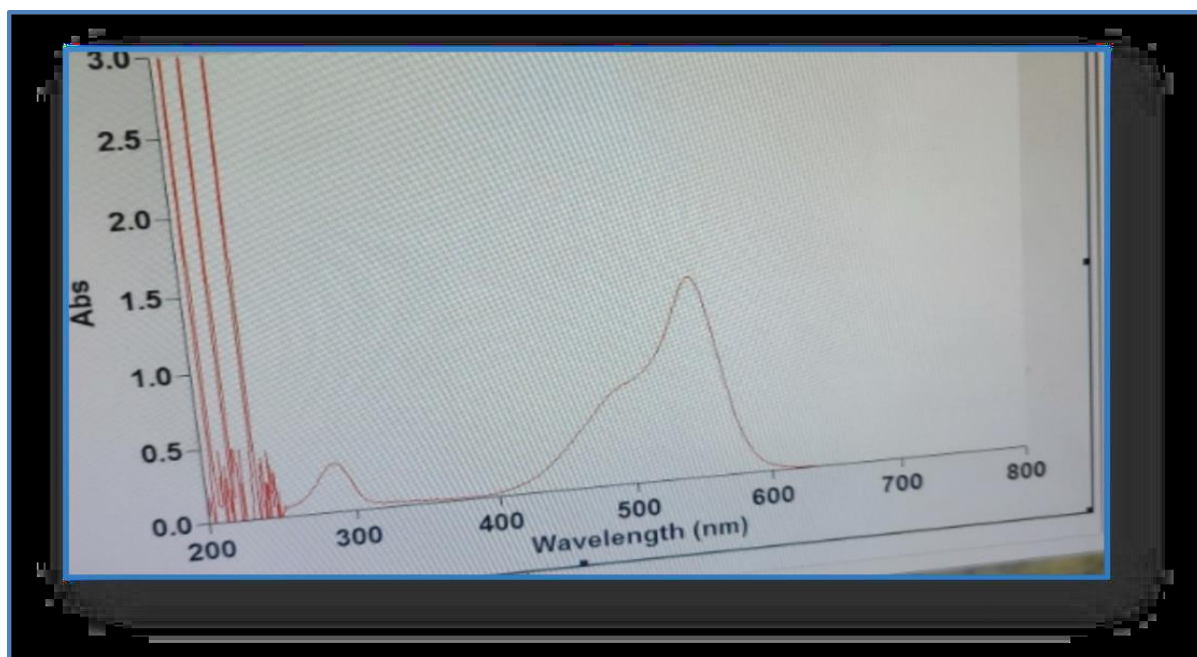


Figure III.10 : Spectre UV-Visibles du Fuchsine basique.

III.6.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage de la fuchsine basique

Les solutions filles de la FB de dilutions différentes préparées ultérieurement sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale 546 nm. Les lectures des absorbances (Abs) ou des densités optiques (D.O) des différentes solutions dans un domaine compris entre 2 mg/L et 15 mg/L, permettent de tracer la courbe d'étalonnage $Abs = f(C)$. Nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation de 0,993. Cette courbe servira à la détermination des concentrations des solutions après adsorption.

Tableau III.2 : Absorbance des solutions filles de la FB.

C(mg/L)	0	2	4	6	8	10	15
Abs	0	0,4943	0,7024	1,0703	1,3315	1,8576	2,587

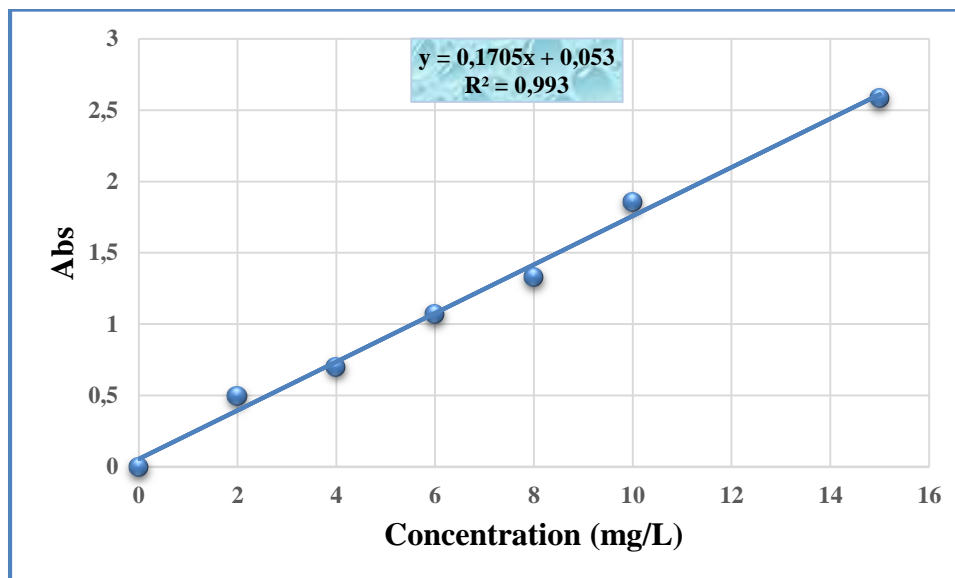


Figure III.11 : Courbe d'étalonnage du FB à 546 nm.

III.6.4. Optimisation des paramètres d'adsorption en mode discontinu

III.6.4.1. Effet de la masse d'adsorbant

Pour déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer le maximum de colorant, des masses variables des adsorbants) de 0,01 g ; 0,025 g ; 0,05 g ; 0,06 g ; 0,075 g ; 0,085 g ; 0,1 g ; 0,2 g 0,3 g et 0,4 g sont introduites séparément dans une série de béchers contenant 100 mL d'une solution de FB à pH naturel et à température ambiante, l'ensemble est agité magnétiquement avec une vitesse d'agitation de 250 tr/min jusqu'à l'équilibre d'adsorption.

III.6.4.2. Etude cinétique de l'élimination du FB

Des tests cinétiques ont été réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de solutions de colorant à des concentrations de 5 ppm, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L et 60 mg/L avec l'ajout de la masse optimale (m) des biosorbants GFB-B et GFBM. L'homogénéité des mélanges est assurée par une agitation magnétique avec agitation continue à 250 tr/min pendant 2 heures. Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps et après séparation des adsorbants, la concentration en colorant a été déterminée par spectrophotomètre UV-Vis.

III.6.4.3. Effet de pH

Nous avons examiné l'influence du pH pour des valeurs comprises entre 2 et 10. La masse optimale (m) du biosorbants GFB-B et GFBM sont introduits dans 100 ml d'une solution de FB dans des béchers de concentration 20 mg/L est ajusté par ajout de quelques gouttes de HCl à 1 M ou de NaOH à 1 M, puis on agite le mélange à 250 tr/min pendant 2 heures. On mesure ensuite l'absorbance des solutions au spectrophotomètre UV-Visible.

III.6.4.4. Effet de la température

Pour déterminer la nature du processus d'adsorption du CV (endothermique ou exothermique), nous avons étudié l'effet de la température (20°C, 25°C, 35°C et 45°C) sur l'adsorption de colorant par les différents matériaux. Dans une série de Bêchers contenant 100 mL de FB de concentration 20 mg/L, une vitesse d'agitation de 250 tr/min, un pH naturel de la solution. Les solutions sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

Tableau III.3 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais d'adsorption

Adsorbant utilisé	Conditions opératoires	Etude de l'adsorption			
		Effet de la masse (g)	Effet de la concentration (mg/L)	Effet du pH	Effet de la température °C
GFB-B	V= 100 mL C ₀ = 20 mg/L m _{ad} = 0,2 mg	m = 0,01 ; 0,05, 0,1 et 0,2 ;0,3 ;0,4 et 0,5	5; 10 ; 20 ; 40 ; 60	2 ; 4 ; 6 ; 8 ; et 10	20 ; 25 ; 35 et 45
		m = 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,075 ; 0,085 ; 0,1 et 0,2	5; 10 ; 20 ; 40 ; 60	2 ; 4 ; 6 ; 8 ; et 10	20 ; 25 ; 35 ;45 et 55

III.7. Analyse des données

III.7.1. Calcul de la Capacité d'adsorption

La quantité de la fuchsine basique fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{III. 5})$$

Avec :

q_e: Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

C_i: Concentration initiale du soluté (mg/L) ;

C_e: Concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

V: Volume de la solution (L) ;

m: Masse d'adsorbant (g).

III.7.2. Calcul du Rendement d'adsorption

On peut également quantifier la quantité adsorbée par le pourcentage d'adsorption $R(\%)$. Le rendement d'élimination des colorants est donné par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{III. 6})$$

R (%) : le pourcentage de la quantité d'adsorbat (FB) éliminé ;

C₀: concentration initiale d'adsorbat (mg/L) ;

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

III.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques d'un colorant cationique la fuchsine basique, les produits, matériels ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, utilisées lors de la dégradation et la décoloration du colorant par la photolyse directe UV-Visible.

CHAPITRE (IV)

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction

Cette partie est consacrée à la présentation des différents résultats obtenus de l'étude de l'efficacité de deux matériaux adsorbants issus de la poudre des graines de figues de barbarie utilisés brutes, nommé **GFB-B** et modifiées par l'oxyde binaire Fe/Cu, nommé **GFBM** pour la dépollution des solutions aqueuses, contenant un colorant basique la fuchsine basique (FB).

L'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur le processus d'adsorption tels que : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en FB, le temps de contact, le pH et la température de la solution ont été examinés. La cinétique d'adsorption a été mise en évidence et modélisée grâce à l'exploitation de trois modèles empiriques ; pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et diffusion intra-particulaire.

En dernier lieu nous avons étudié les isothermes d'adsorption de la FB sur les deux matériaux **GFB-B** et **GFBM**. Afin de modéliser ces isothermes, quatre modèles ont été exploités : modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich.

IV.2. Caractérisation physicochimique de l'adsorbant

Le tableau **IV.1** regroupe quelques propriétés physicochimiques des adsorbants : **GFB-B** et **GFBM**.

Tableau IV.1 : Quelques propriétés physicochimiques des matériaux.

	GFB-B	GFBM
pH	6,312	8,537
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	38 ,8	1270
Humidité %	6	6,7
Masse volumique (g/cm^3)	0,55	0,74
pH_{pez}	8,19	9,98

IV.3. Résultats des essais d'adsorption de la Fuchsine basique

IV.3.1. Effet de la dose de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant donne une idée sur la dose nécessaire et suffisante en matériau pour l'utiliser efficacement à éliminer un polluant donné à moindre coût [74].

L'effet de la dose des trois matériaux **GFB-B** (poudre des graines de figes de barbarie utilisés brutes), **GFBM** (poudre des graines de figes de barbarie modifiées par l'oxyde binaire Fe/Cu) et **CGFBM** (charbon préparé à partir des graines de figes de barbarie modifié par l'oxyde binaire Fe/Cu) sur l'adsorption de la FB a été étudié en faisant varier la dose de 0.1 à 5 g/L pour le (**GFB-B**) et de 0.1 à 2 g/L pour le (**GFBM**) et de 0,5 à 4 g/L pour le **CGFBM** en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale de la FB égale à 20 mg/L, température ambiante de 20°C, temps de contact de 120 min et pH libre de solution autour de 6,7).

Il apparait à travers les résultats de la figure **IV.1**, que le rendement d'élimination du colorant augmente proportionnellement avec la masse des adsorbants testés avec des valeurs maximales de 76.88, 74.32 et 80.36 % pour le **GCB-B**, le **GFBM** et le **CGFBM**, respectivement jusqu'à un certain seuil au-delà duquel aucune amélioration des rendements n'est observée. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites disponibles, par conséquent l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé [75], des quantités supérieures engendrent la saturation de la solution et provoquent l'encombrement des sites actifs et la création des agglomérats de particules [76]. Il est à noter que le **GFBM** est beaucoup plus efficace que le **CGFBM** en terme d'élimination de la FB. Une masse optimale de 0,075 g de **GFBM** a été suffisante pour éliminer 73,75 % de la FB, cependant que 0.2 g de **CGFBM** donne un rendement égale à 80,36 %. Ceci peut être dû à la température de calcination utilisée qui n'est pas une température optimale.

Donc, pour la suite des essais d'adsorption, nous avons choisi d'utiliser le **GFB-B** avec une masse optimale de 0,2 g, et le **GFBM** avec une masse optimale de 0,075 g.

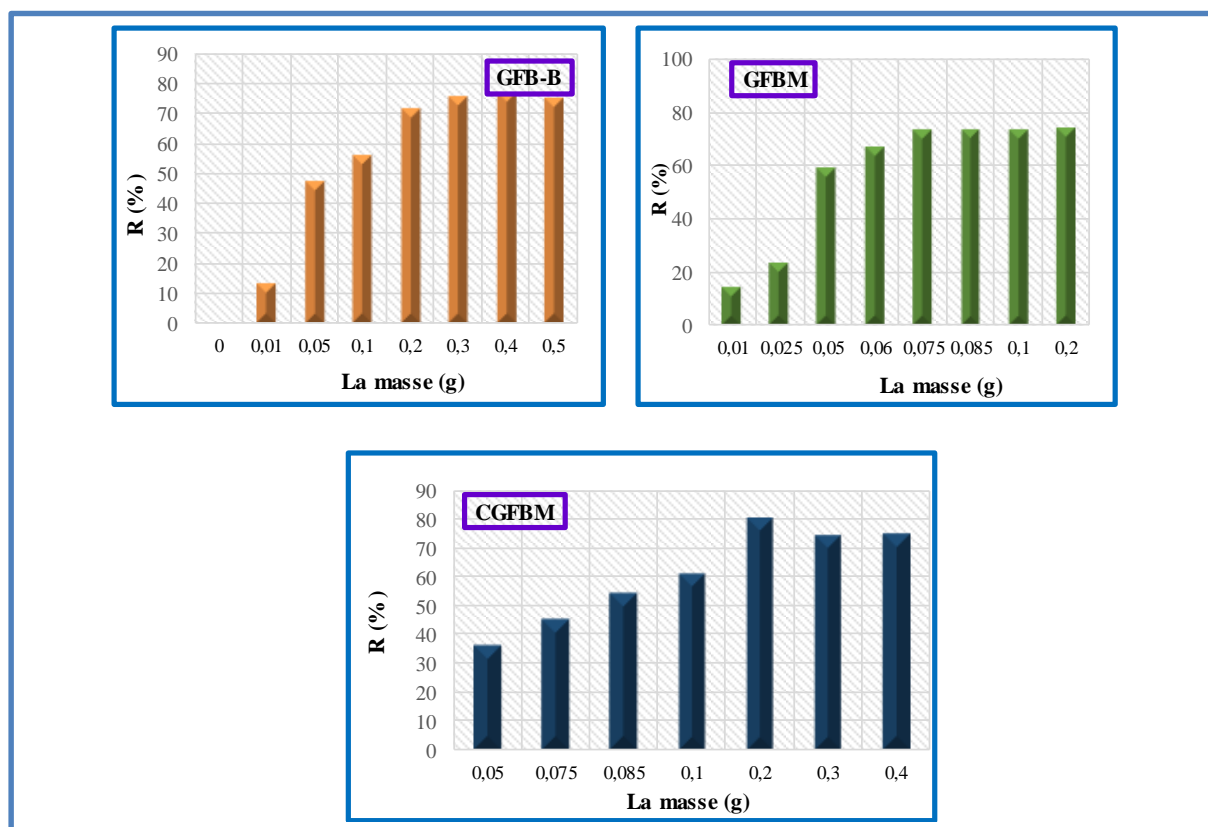


Figure IV.1 : Influence de la masse d'adsorbants sur l'élimination de la FB sur le **GFB-B**, **GFBM** et **CGFBM**.

Conditions : ($V_{\text{solution}} = 100$ ml, $[FB] = 20$ mg/L, $t = 120$ min, $w = 250$ tpm, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{Libre}}$ et $T = \pm 20$ °C).

IV.3.2. Effet du temps de contact à différentes concentrations initiales

L'adsorption de la FB sur le **GFB-B** et le **GFBM** en fonction du temps de contact permet de déterminer le temps de contact adsorbant–adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. L'effet du temps de contact sur l'élimination du colorant a été étudié dans la gamme de temps variant de 0 à 120 min pour différentes concentrations initiales en FB (5,10, 20 et 40 mg/L) dans les conditions suivantes : $\text{pH} = 6,7$, $T = 20^\circ\text{C}$ et un rapport solide/liquide de 2 g/L pour le GFB-B et 0,75 g/L pour le GFBM.

Les résultats présentés par les Figures IV.2 montrent que le processus d'adsorption est plutôt rapide au début, puis il devient de plus en plus lent pour se stabiliser à l'approche de l'équilibre entre 60 et 120 min pour les différentes concentrations. La rapidité de l'adsorption au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'à cet instant le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important et au cours du temps la diffusion des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant est devenue plus lente [77].

Pour l'étude de l'influence des autres paramètres sur le processus d'adsorption, le temps de contact est fixé à 120 min pour les deux adsorbants.

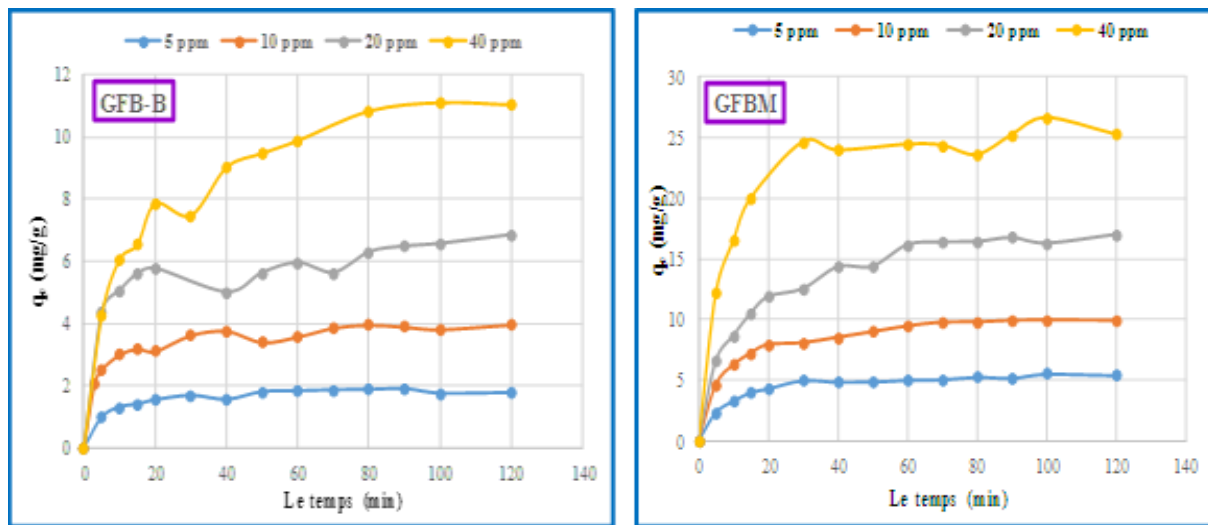


Figure IV.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de la FB à différentes concentrations avec le **GFB-B** et le **GFBM**.

Conditions : ($V_{\text{solution}} = 100$ ml, $m(\text{GFB-B}) = 0,2$ g, $m(\text{GFBM}) = 0.075$ g, $t_1 = 120$ min, $w = 250$ tpm, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{Libre}}$ et $T = \pm 20$ °C).

IV.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant

L'influence de la concentration initiale des solutions colorées a été étudiée pour des concentrations allant de 5 mg/L à 60 mg/L. Les résultats représentés sur la figure IV.3 montrent que le taux d'élimination du colorant par les deux types d'adsorbant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface du support et le colorant dans la solution est élevé, et donc tout le colorant peut être retenu par l'adsorbant [77].

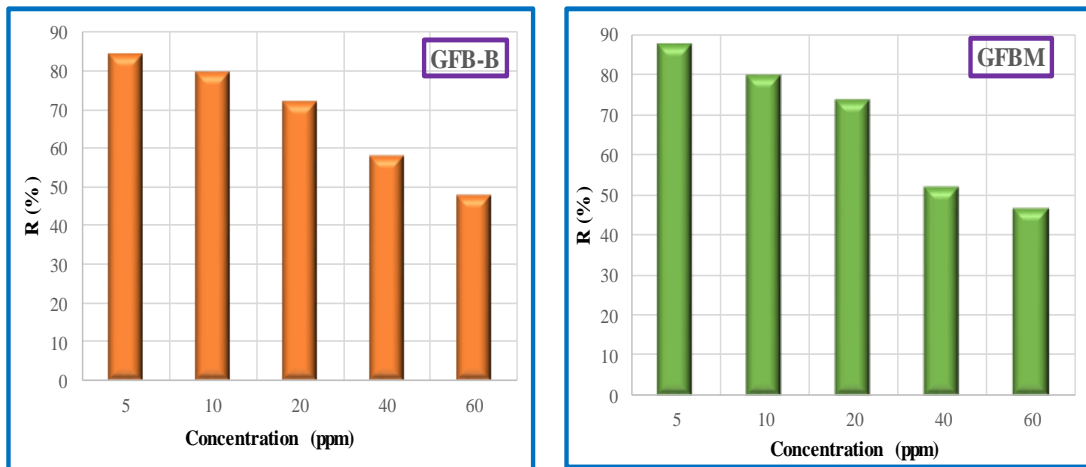


Figure IV.3 : Influence de la concentration sur l'adsorption de la FB sur le **GFB-B** et le **GFBM**.

Conditions : ($V_{\text{solution}} = 100 \text{ ml}$, $m(\text{GFB-B}) = 0,2 \text{ g}$, $m(\text{GFBM}) = 0,075 \text{ g}$, $t_1 = 120 \text{ min}$, $w = 250 \text{ tpm}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{Libre}}$ et $T = \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV.3.4. Effet du 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 : 1) la charge de la surface de l'adsorbant, 2) le degré d'ionisation de l'adsorbat et 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [4].

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption de la FB sur le **GFB-B** et le **GFBM** sur une gamme de pH de 2 à 10, tout en gardant constant la concentration du colorant (20ppm), les masses d'adsorbant (0,2 g pour **GFB-B** et 0,075 g pour **GFBM**), la température ($\pm 20^\circ\text{C}$) et aussi la vitesse d'agitation (250 tpm).

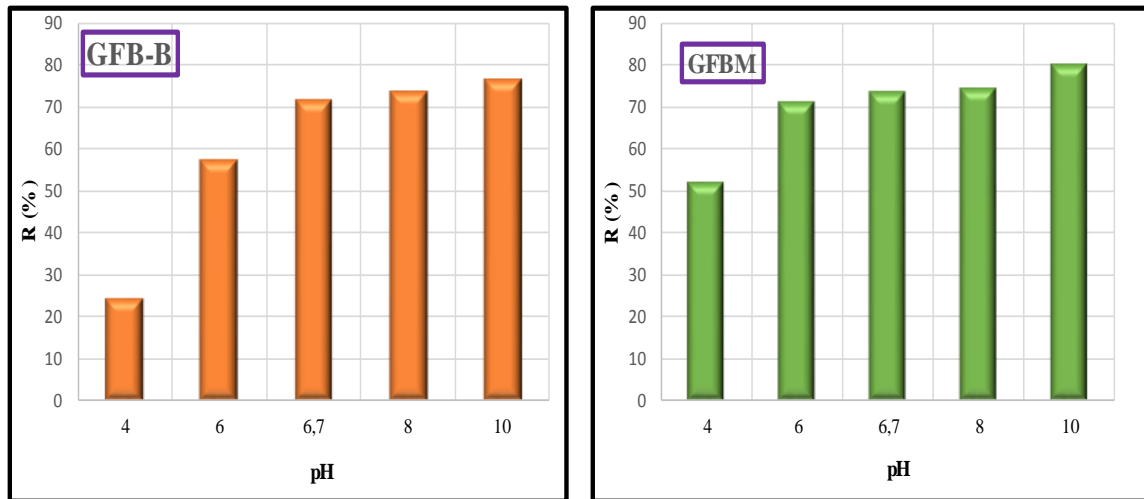


Figure IV.4 : Influence du pH sur l'adsorption de la FB sur le **GFB-B** et **GFBM**.

Conditions : ($V_{\text{solution}} = 100\text{ml}$, $m(\text{GFB-B}) = 0,2\text{ g}$, $m(\text{GFBM}) = 0.075\text{ g}$, $[\text{FB}] = 20\text{ mg/L}$, $t = 120\text{ min}$, $w = 250\text{ tpm}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{Libre}}$ et $T = \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

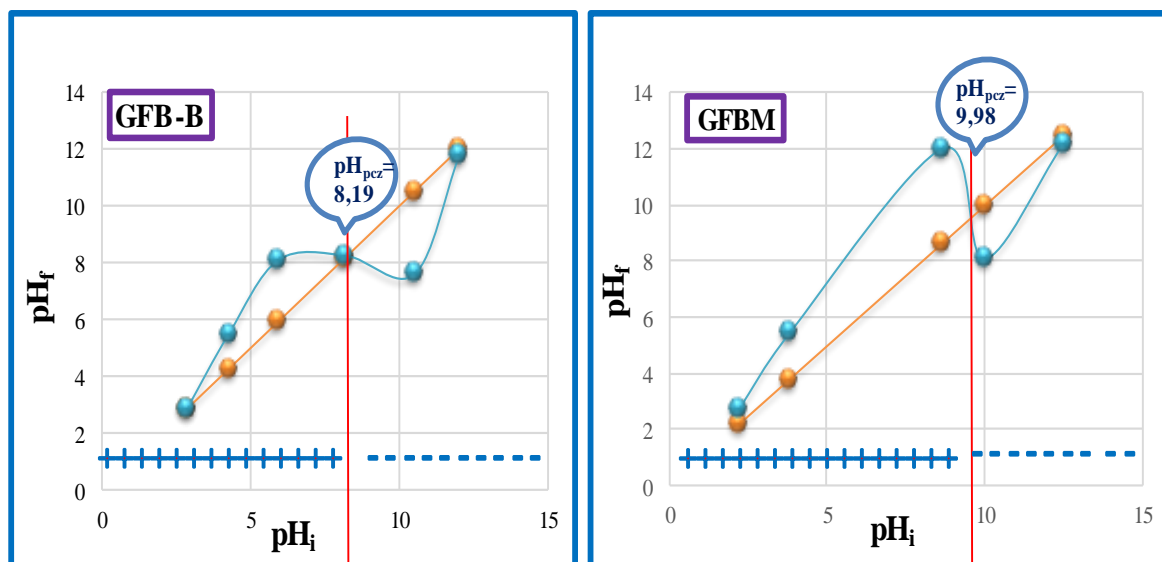


Figure IV.5 : Le pH du Point de charge zéro pour les deux matériaux **GFB-B** et **GFBM**.

A partir de la figure IV.4 on observe une augmentation du taux d'élimination du colorant lorsque le pH de la solution augmente pour les deux matériaux **GFB-B** et **GFBM**. Cette évolution s'explique que lorsque le pH est supérieure au pH_{pzc} de **GFB-B** et **GFBM** ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 8,19$ et $9,98$), la surface du matériau est chargée négativement et les molécules du colorant cationique (FB) en solution sont chargées positivement. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes du matériau (**GFB-B** ou **GFBM**) et du colorant.

Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de l'adsorbant devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique [4].

IV.3.5. Effet de la température

Selon la nature du matériau et les molécules adsorbées, le phénomène d'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption de la FB par le **GFB-B** et le **GFBM**, nous avons réalisé des expériences, en utilisant un bain marie permettant le maintien de la température constante à la valeur désirée (20, 25, 35, 45 et 55°C), en ajoutant une masse 0.2 g de **GFB-B** et de 0.075 g de **GFBM** à 100 mL d'une solution contenant 20 mg/L de la FB à pH libre et sous une vitesse d'agitation constante (250 tpm) pendant 120min.

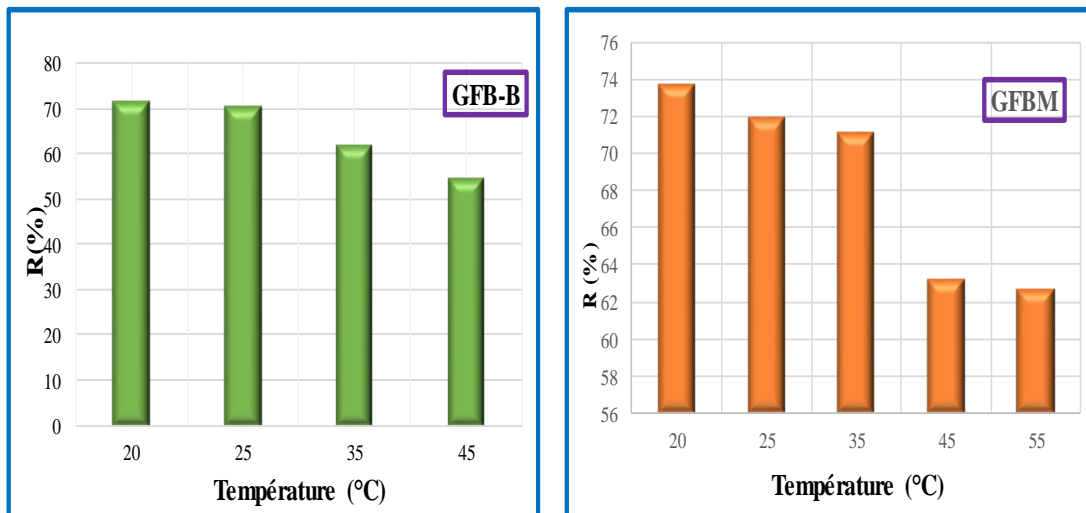


Figure IV.6 : Influence de la température sur l'adsorption de la FB sur le **GFB-B** et **GFBM**.
Conditions : ($V_{\text{solution}} = 100\text{ml}$, $m(\text{GFB-B}) = 0,2\text{ mg}$, $m(\text{GFBM}) = 0,075\text{ mg}$, $[\text{FB}] = 20\text{ mg/L}$, $t_1 = 120\text{ min}$, $w = 250\text{ tpm}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{Libre}}$ et $T = \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$).

L'analyse des résultats de la figure IV.6 montre que l'élimination de la FB par les deux matériaux diminue, lorsqu'on augmente la température. La meilleure adsorption est obtenue à 20°C. Ceci signifie que le processus est exothermique.

IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich, nous ont permis de calculer la capacité maximale ainsi que les paramètres d'adsorption [78]. Après la détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de C_e/q_e en fonction de C_e selon le modèle de Langmuir, l'évolution de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich, $\ln q_e$ en fonction de ε^2 selon le modèle de Dubinin-Radushkevich et d'autre part l'évolution de q_e en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Temkin.

Les représentations linéaires (figures IV.7) et non linéaires (figures IV.8) des valeurs expérimentales du processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich, D-R et de Temkin. Les résultats ainsi trouvés sont représentés dans le tableau IV.2.

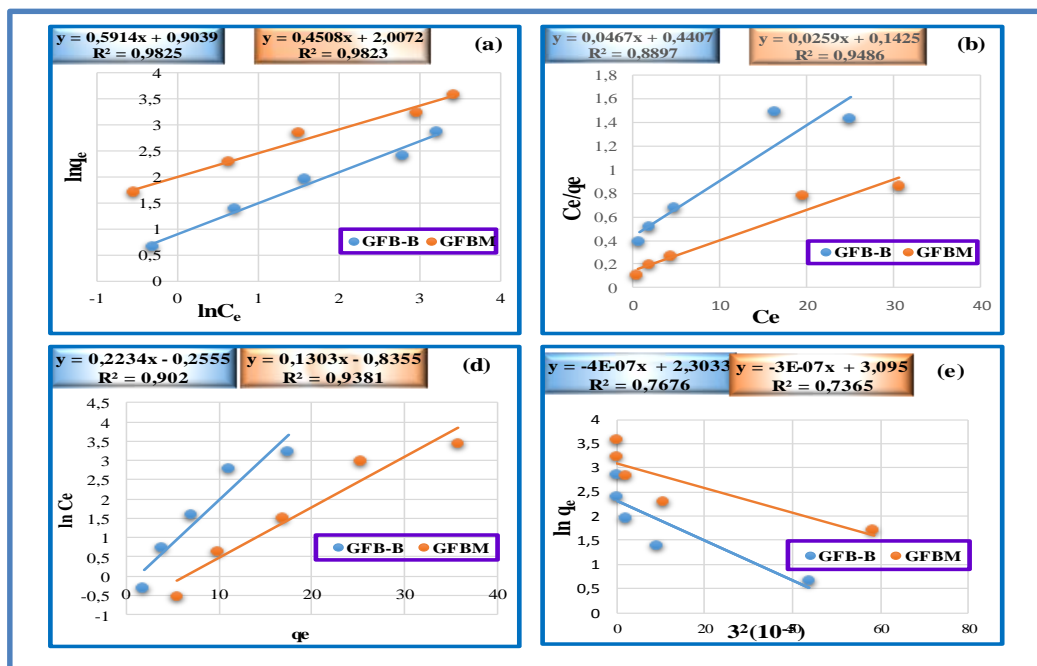


Figure IV.7 : Modélisation linéaire des isothermes d'adsorption de la FB par le **GFB-B** et **GFBM** selon : (a) Freundlich ; (b) Langmuir ; (c) Temkin ; (c) D-R.

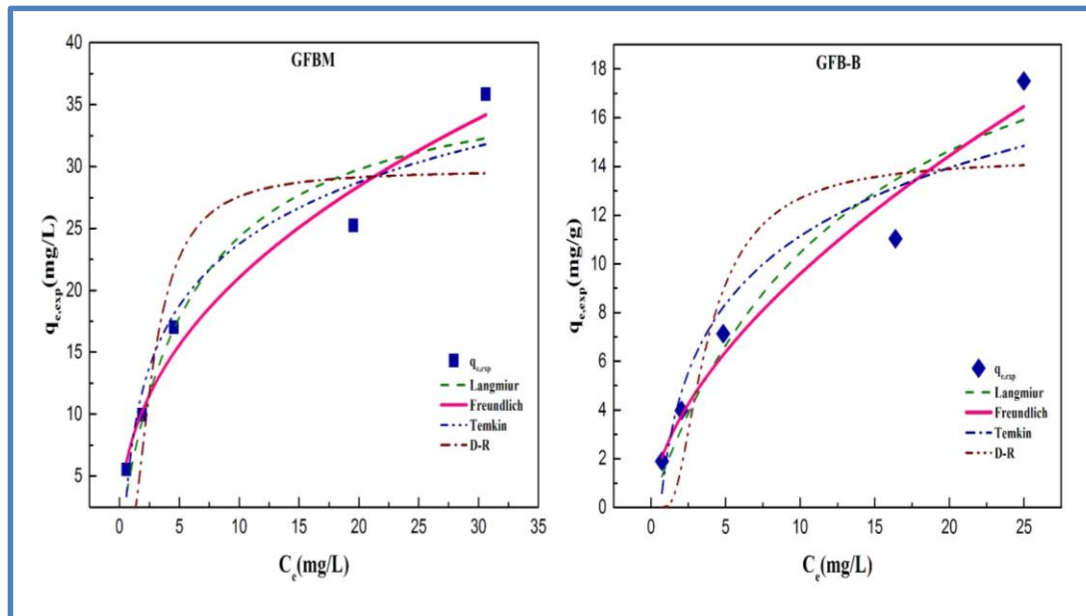


Figure IV.8 : Modélisation non linéaire des isothermes d’adsorption de la FB par le **GFB-B** et **GFBM** selon : (a) Freundlich ; (b) Langmuir ; (c) Temkin ; (c) D-R.

Tableau IV.2 : Comparaison des différents modèles des isothermes d'adsorption et détermination des paramètres de chaque équation, correspondant à l'adsorption de la FB.

Les isothermes	Paramètres	GFB-B		GFBM	
		Fit linéaire	Fit non linéaire	Fit linéaire	Fit non linéaire
Freundlich	n_F	1,418	1,696	2,218	2,304
	K_F	1,825	2,469	7,442	7,743
	R^2	0,982	0,954	0,982	0,964
	χ^2	0,494	0,488	0,756	0,735
	Δq	9,491	9,569	7,056	8,422
	RMSE	5,471	1,313	2,345	3,463
Langmuir	q_{max}	21,413	24,411	38,610	38,377
	K_L	0,105	0,074	0,181	0,172
	R_L	0,655-0,136	0,727-0,181	0,524-0,084	0,536-0,087
	R^2	0,889	0,915	0,948	0,918
	χ^2	0,889	1,089	1,811	1,848
	Δq	11,802	18,703	12,800	13,793
	RMSE	1,876	1,802	3,511	2,296
Temkin	A_T	1,579	1,579	2,708	2,708
	B_T	4,038	4,038	7,199	7,199
	R^2	0,902	0,869	0,938	0,917
	χ^2	2,013	2,0133	2,137	2,137
	Δq	27,451	27,449	17,612	17,612
	RMSE	2,236	2,236	3,487	11,120
D-R	q_{max}	10,007	14,346	22,087	29,707
	$E(KJ)$	1,118	0,477	1,290	0,613
	R^2	0,767	0,730	0,7365	0,737
	χ^2	6,089	4,916	10,714	30,229
	Δq	32,791	45,018	32,855	61,599
	RMSE	4,855	3,215	9,193	15,353

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations R^2 ; plus il est proche de l'unité, plus le modèle est convenable et d'autre part sur les valeurs statistiques d'erreurs (les fonctions d'erreurs : Chi-square χ^2 , Ecart type relative Δq et le pourcentage moyen d'erreur RMSE) ; plus qu'ils sont faibles, plus le modèle est représentatif [55,79].

D'après les résultats (linéaire et non linéaire) illustré dans le tableau IV.2. Les modèles de Freundlich linéaires et non linéaires décrivent bien l'adsorption de la FB par le **GFB-B** et le **GFBM** avec des coefficients de corrélation supérieur de 0,90. On observe aussi que les trois paramètres d'erreurs trouvés pour le modèle de Freundlich sont les plus faibles en les comparant avec les autres types. Ce qui indique la distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène [80]. Il s'agit d'une adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées [81]. Le paramètre n est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable pour toutes les concentrations étudiées si : $n > 1$. Comme il est remarqué dans le tableau IV.2, la valeur de n pour les deux adsorbants est supérieure à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant [82].

D'après l'isotherme de Langmuir (forme linéaire et non linéaire), la capacité d'absorption maximale du colorant sur les deux matériaux était de 24,411 et 38,377 mg/g. Les résultats de l'évolution du paramètre de Hall (R_L), calculé à partir de l'équation de Langmuir en fonction de la concentration initiale, montrent que les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1, traduisant une sorption favorable de la FB par les deux matériaux. On remarque également que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de la valeur de R_L , ce qui indique que l'augmentation de la concentration initiale favorise le processus de sorption de la FB [83].

Pour le modèle de Dubinin-Raduskevich, les énergies d'adsorptions (E) de la FB sont inférieures à 8.00 KJ/ mol, suggérant ainsi que le processus d'adsorption du colorant sur **GFB-B** et sur **GFBM** est de nature physique [84].

IV.5. Etude cinétique de l'adsorption de la FB sur le GFB-B et le GFBM

La cinétique d'adsorption permet d'élucider le type de mécanisme mis en jeu lors du processus d'adsorption. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Dans cette étude, les données d'adsorption ont été analysées en utilisant les modèles suivants : pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO) et diffusion intra-particulaire (DIP).

La qualité d'ajustement des équations de régression a été évaluée par le coefficient de détermination R^2 . Plus sa valeur est proche de 1, plus le modèle est fiable et décrit correctement la cinétique d'adsorption du colorant sur l'adsorbant. Les constantes de chaque modèle et les valeurs du coefficient de détermination R^2 sont regroupées dans le tableau IV.3.

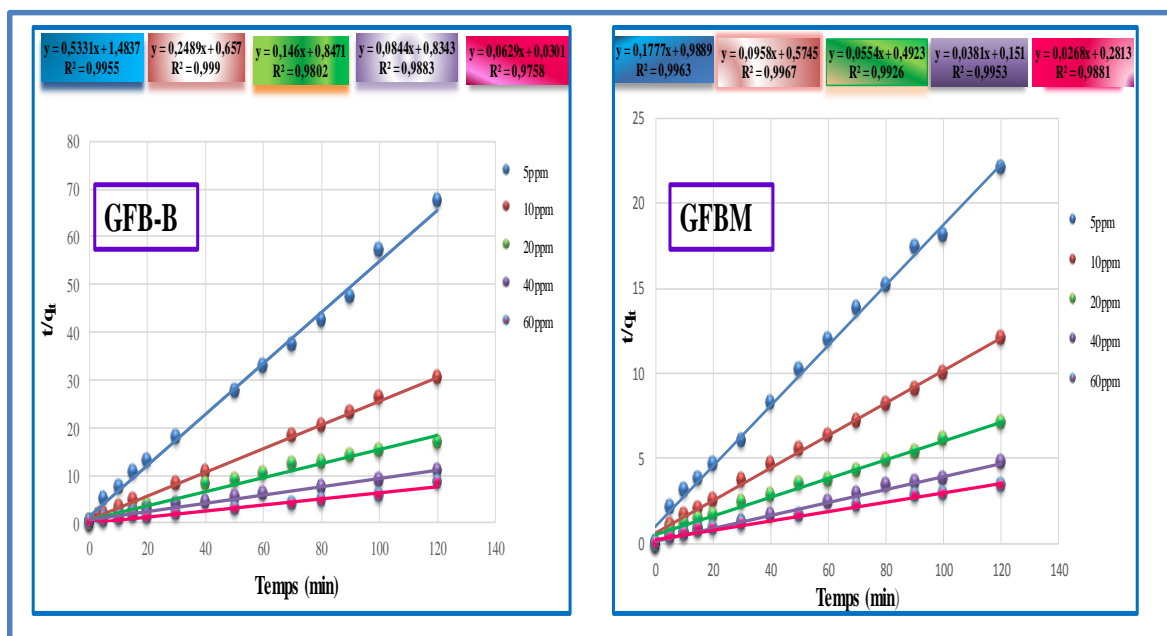


Figure IV.9 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la FB en fonction de la concentration pour **GFB-B** et **GFBM**, le modèle de pseudo-second ordre.

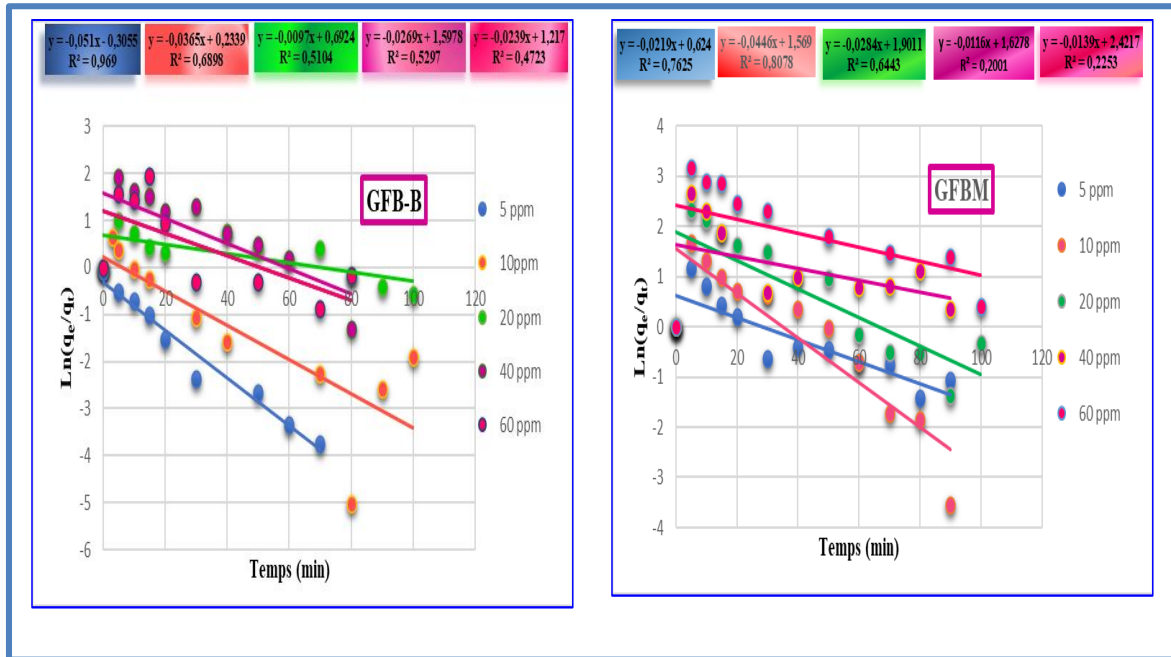


Figure IV.10 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d’adsorption de la FB en fonction de la concentration pour **GFB-B** et **GFBM**, le modèle de pseudo-premier ordre.

D’après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l’ordre de la vitesse de l’adsorption des deux supports. Ce modèle donne des bons coefficients de corrélation R^2 proche à 1, en plus les valeurs de la capacité d’adsorption calculées graphiquement ($q_{e,cal}$) sont très proches à celles déterminées expérimentalement ($q_{e,exp}$).

On remarque également que la constante K_2 diminue avec l’augmentation de la concentration initiale, ceci peut être expliqué par le fait qu’aux faibles concentrations la vitesse d’adsorption est plus importante puisque, les sites actifs sont facilement accessibles. Par contre à des hautes concentrations, la vitesse d’adsorption diminue puisqu’il existe une compétition entre les molécules, de plus les sites actifs deviennent de plus en plus difficilement accessibles.

Concernant le modèle de diffusion intra particulaire, Nous remarquons que les deux courbes $Q_e = f(t^{0,5})$ des deux systèmes **GFB-B/FB** et **GFBM/FB**, ne passent pas par l’origine ($C_i \neq 0$), ce qui indique que la diffusion de la FB dans les pores des adsorbants n’est pas le seul mécanisme déterminant de la cinétique de l’adsorption, et qu’il y a combinaison de trois étapes différentes comme en témoigne la triple linéarité des courbes. Au début de l’adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suivie d’une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores. La troisième étape des courbes est

attribuée à l'équilibre final pour lequel la diffusion intra-particulaire commence à se ralentir en raison de la concentration extrêmement faible de FB restant en solution [85].

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques et statistiques relatifs aux différents modèles.

	PPO		PSO		DIP						
	C_0 mg/L	$q_{e,exp}$ mg/g	$q_{e,cal}$ mg/g	K_1 min^{-1}	R^2	$q_{e,cal}$ mg/g	K_2 $g.mg^{-1}.min^{-1}$	R^2	K_D	C_i	R^2
GFB-B	5	1,905	0,998	0,047	0,995	1,875	0,191	0,995	0,134	0,678	0,718
	10	3,975	1,263	0,036	0,689	4,017	0,094	0,999	0,268	1,564	0,708
	20	7,128	1,998	0,009	0,510	6,849	0,025	0,980	0,428	2,620	0,662
	40	11,101	4,938	0,026	0,529	11,848	0,008	0,988	0,942	2,270	0,898
GFBM	5	5,529	1,866	0,021	0,762	5,627	0,031	0,996	0,419	1,660	0,785
	10	9,951	4,801	0,044	0,807	10,438	0,015	0,996	0,776	2,998	0,818
	20	17,004	6,693	0,028	0,644	18,050	0,006	0,992	1,435	3,672	0,892
	40	26,628	5,092	0,011	0,200	26,246	0,009	0,995	1,939	8,183	0,753

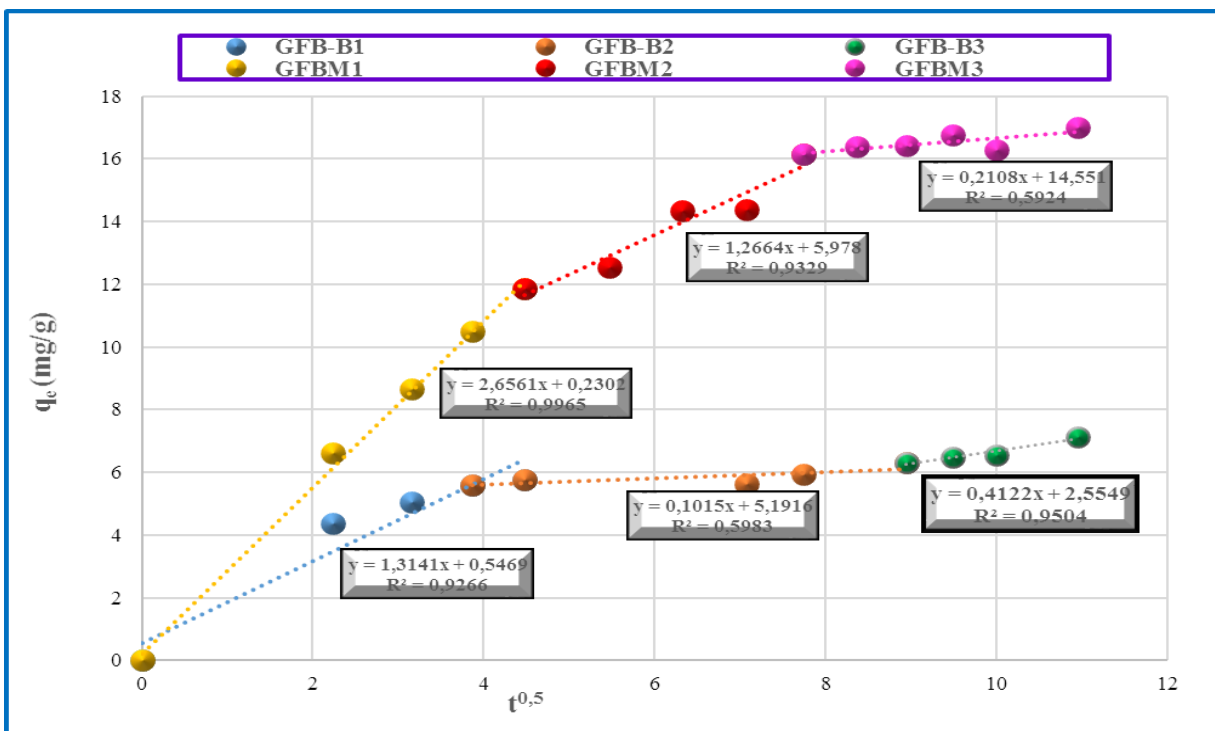


Figure IV.11 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de la FB selon le modèle de diffusion intra-particulaire (pour $C_0 = 20$ mg/L).

IV.6. Les paramètres thermodynamiques

Les données expérimentales pour l'adsorption de la FB sur les **GFB-B** et les **GFBM** à différentes températures ont été exploitées pour déterminer les paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°), et la variation d'entropie (ΔS°) en utilisant les équations de Van't Hoff.

Le tracé $\ln K_D = f(1/T)$ montré sur la figure **IV.12**, donne une droite de pente ($-\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée ($\Delta S^\circ/R$) [4].

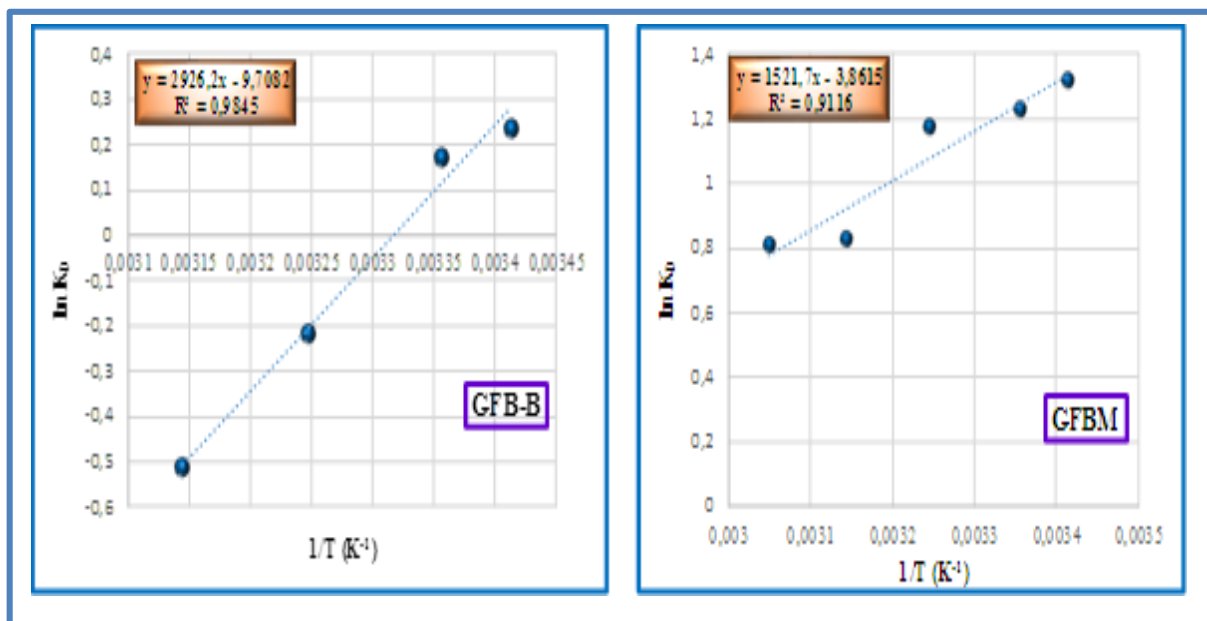


Figure IV.12 : Variation de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$.

Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la fuchsine basique sur le **GFB-B** et **GFBM**.

Adsorbant	T (K)	ΔH° KJ/mol	ΔS° J/mol.K	ΔG° KJ/mol
GFB-B	293	-24,328	-0,080	-0,679
	298			-0,275
	308			0,531
	318			1,338
GFBM	293	-12,654	-0,032	-3,244
	298			-3,084
	308			-2,763
	318			-2,442
	328			-2,121

D'après les résultats obtenus et représentés dans le Tableau **IV.4**, on peut conclure les points suivants [86,87] :

- ✚ Le processus d'adsorption de la FB sur les deux matériaux **GFB-B** et **GFBM** est exothermique ($\Delta H^\circ < 0$).
- ✚ L'enthalpie standard est inférieure à 40 (kJ/mol), ce qui indique que l'adsorption est physique.
- ✚ Les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) obtenues pour le système **FB-GFBM** sont respectivement : -3,244, -3,084, -2,763, -2,442 et 2,121 KJ/mol pour les quatre températures. Ces valeurs négatives démontrent la faisabilité et la spontanéité du processus. L'adsorption de la FB sur le **GFB-B** est également un phénomène spontané pour les températures de 293 K et 298 K. Après cette température les valeurs de ΔG° sont positives et donc l'adsorption devient non spontanée à des températures élevées.
- ✚ Les valeurs de l'entropie (ΔS°) sont négatives pour les deux matériaux **GFB-B** et **GFBM**, ils sont de -24,328 et -12,654 respectivement, ce qui indique que le désordre à l'interface solide-solution diminue.

IV.7. Conclusion

Les deux matériaux préparés à partir des graines de figue de barbarie brut (**GFB-B**) et modifié (**GFBM**), ont été appliqués à l'élimination d'un colorant basique (la fuchsine basique) avec une concentration égale à 20 mg/L. L'équilibre d'adsorption est atteint avec un temps de contact égal à 120 min et une masse optimale égale à 0,2 g de **GFB-B** et 0,075 g de **GFBM**. Les données cinétiques ont montrées que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, Les données de sorption du FB pour les deux matériaux (**GFB-B** et **GFBM**) obéissent au modèle de Freundlich avec une valeur du coefficient de détermination très proche de 1.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les colorants constituent l'un des polluants les plus utilisés dans ces dernières années surtout dans le secteur industriel. Du fait de leurs potentielle toxicités, les colorants présentent une menace réelle pour les espèces animales et végétales, et surtout aussi l'être humain indirectement à travers la chaîne alimentaire. D'autre part, la pollution des eaux par les colorants pose une véritable problématique ce qui fait que leur éliminations à travers des procédés adaptés est devenue primordiale.

Il existe plusieurs méthodes pour le traitement des eaux usées contenant les colorants. L'adsorption, est un procédé considéré le plus utilisé industriellement, de part de sa simplicité, sa facilité à mettre en œuvre associé à son faible coût par rapport à d'autres procédés.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation d'un biomatériau naturel, c'est les graines de figue de barbarie utilisé comme adsorbant dans sa forme brut (**GFB-B**) et modifié chimiquement (**GFBM**) et d'autre part, l'étude de ses pouvoirs adsorbants pour l'élimination d'un colorant basique (la fuchsine basique) d'une solution aqueuse a été testé.

A cet effet, des essais d'adsorption en mode discontinu sous l'effet de différents paramètres physico-chimiques ont été menés, à savoir : le temps de contact adsorbant-adsorbé, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH, et la température. À la lumière des résultats obtenus nous pouvons tirer comme conclusions :

- ✚ L'élimination du FB augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.
- ✚ Le matériau modifié chimiquement **GFBM** donne une capacité d'adsorption supérieure à celle du matériau brut **GFB-B**.
- ✚ L'effet du pH a une influence positive sur la capacité d'adsorption de la FB sur les adsorbants.
- ✚ L'augmentation de la température entraîne une diminution du rendement d'adsorption du colorant pour les deux matériaux, le processus est exothermique et les rendements optimaux sont obtenus à température ambiante.
- ✚ La modélisation des isothermes d'adsorption de la fuchsine basique par les deux matériaux adsorbants testés est décrite de manière satisfaisante par le modèle de

Conclusion générale

Freundlich, c-à-d, les molécules du FB s'adsorbent en multicouches sur les deux adsorbants **GFB-B** et **GFBM**.

- ✚ Le modèle de pseudo-second-ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler la cinétique d'adsorption de la FB sur les deux matériaux avec un facteur de corrélation $R^2 > 0.98$ pour toutes les concentrations.
- ✚ L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption est exothermique pour les deux matériaux.
- ✚ L'adsorption du FB sur le **GFB-B** est spontanée pour les températures comprises entre 20 et 25°C. Au-delà de cette température, la valeur de l'énergie libre (ΔG°) est positive, donc l'adsorption devient non spontanée.
- ✚ Le processus d'adsorption de la fuchsine basique sur le matériau modifié **GFBM** dans la fourchette des températures allant de 20 à 55°C est spontané ($\Delta G^\circ < 0$).

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **I. Souda**. Etude de l'adsorption de la fuchsine basique sur une membrane coquillière en mode dynamique, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2018.
- [2] **N. Boucherit**. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri – Tizi Ouzou, 2016.
- [3] **A. Mohemmed Yahiaoui, C. Traiki**. Elimination d'un colorant par adsorption sur l'amidon, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi – Bordj Bou Arréridj, 2021.
- [4] **F. Benamraoui**. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1ufas (Algerie), 2014.
- [5] **N. Kihal**. Evaluation des impacts environnementaux de l'industrie Pharmaceutique, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2009.
- [6] **N. Barka**. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc, 2008.
- [7] **H. Aloui**. Adsorption de la fuchsine basique sur des adsorbants naturels, Mémoire de Master, Université A. M. Oulhadj – Bouira, 2020.
- [8] **Z. Elodie**. Traitement des polluants organiques au milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, 2004.
- [9] **DEPA (Danish Environmental Protection Agency)**. Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes, 2000.
- [10] **K. Hunger**. Industriale Dyes. Chemistry, Properties, Application, p 6-15, 2003.
- [11] **U. Pagga, D. Brown**. The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Int. J. Chemosphere. 15(4), p 479-491, 1986.
- [12] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140, p 87-92, 2001.
- [13] **C.F.I. Jabs, H.P. Drutz. Am**. The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, J. Obstet. Gynecol. 185, p 1368-1373, 2001.
- [14] **W. Lüttke, M. Klessinger**. Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, I. Infrarot- und Lichtabsorptionsspektren einfacher Indigofarbstoffe, Chem. Ber. 97(8), p 2342-2357, 1964.
- [15] **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**. Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in

Salmonella and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells, *Cancer Res.* 39, p 4412-4417, 1979.

[16] **S. Tebessi.** Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption d'un Colorant Organique Sur le Charbon Actif, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi, 2011.

[17] **L. Hached, B. Demri.** Modélisation de l'élimination du « Bleu de palanil » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri – Tizi-Ouzou, 2018.

[18] **O. Kebiche.** Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité Couvertex de Ain DJASSER. Thèse de Magistère, Université Mentouri – Constantine, 1996.

[19] **G.E. Walsh, L. H. Bahner, W. B. Houninig,** *Env. Pollut. Ser, A*, 21, p169-179, 1980.

[20] **F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter.** Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} Edition, 1977.

[21] **R. Djebbar.** Etude de la decoloration du (bm) en milieu heterogene et homogene, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.

[22] **N. Amsseli, R. Meziani.** Elimination d'un colorant (Rouge Azucryl) par adsorption sur le marc de café, Mémoire de Master, Université A. Mira – Béjaïa, 2018.

[23] **A. Zouatine.** Traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique par Photocatalyse (cas de vert de méthyle), Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi, 2018.

[24] **R. Hachani.** Valorisation des déchets ligno-cellulosiques (Noyaux de dattes) dans l'élimination des colorants de l'eau, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.

[25] **A. Ouldoumna.** Etude de la bisorption de certains colorants basiques, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, 2013.

[26] **L. Naidja.** Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine, 2010.

[27] **S. Guesmia.** L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.

[28] **M. A. Nagham, R. Abdul Baqi Aldujaili, I. O. Alfatlawi.** Physical and Chemical Adsorption and its Applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics.* 7(2), 2021.

[29] **N. Bougdah.** Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955- Skikda, 2016.

- [30] **F. Moubarak.** Élimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel « les pelures de bananes », Mémoire de Master, Université Hassan II de Casablanca, 2012.
- [31] **N. Sedira.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia– Souk-Ahras, 2013.
- [32] **R. Kanouri, A. Labide.** Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire de Master Académique, Université Kasdi Merbah– Ouargla, 2013.
- [33] **S. Nouacer.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2015.
- [34] **C.Y. Guesmia.** Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant à base de grains de citrouille, Mémoire de Master, Université Bdji Mokhtar– Annaba, 2017.
- [35] **N. Berka.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytiques TiO_2 supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, 2008.
- [36] **I. E. Benyoucef, L. Tlidjane.** Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy ,2020.
- [37] **A. Briki.** Etude des équilibres d'absorption des colorants basiques sur des Grains d'argile modifiée par pontage organo-inorganique, Mémoire de Master, Université Blida 1, 2011.
- [38] **S. Ouikene, N. Chemeur.** Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [39] **R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla.** "Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones", *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, p 64-70, 2006.
- [40] **Y. 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, 2016.
- [41] **A. Khoualdi, A. Medjani.** Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2016.
- [42] **Afnor.** La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tome 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310,1996.
- [43] **O. Abid.** Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse ,1987.

- [44] **A. Reffas.** Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri- Constatine, 2010.
- [45] **C. Creangă.** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Mémoire de Doctorat, Institut de Toulouse, 2007.
- [46] **S. Ghali.** Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955–Skikda, 2008.
- [47] **F. Ouadjenia.** Cinétique et modélisation de la capture de dioxyde de carbone et adsorption des métaux lourds et colorant par la vase de Chorfa, Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 2015.
- [48] **S. Aga.** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [49] **N. Djakmo, K. Bettayeb.** Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à base de Marc de raisin par la méthode linéaire et non-linéaire, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ben Badis Mostaganem, 2021.
- [50] **A. Günay , E. Arslankaya ,I. Tosun.** Lead removal from aqueous solution by natural And pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater*, 146, p 362-371, 2007.
- [51] **H.K. Gharbi, K. Guentrah.** Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ben Badis Mostaganem, 2021.
- [52] **H. Bella.** Elimination des colorants textiles par des écorces d'amandes activées, Mémoire de Master, Université Abd El-Hamid Ibn Badis, 2017.
- [53] **P. Wildi.** Optimisation d'un matériau poreux stratifié pour un refroidissement maximal en convection forcée à l'aide d'un algorithme génétique, Mémoire de Master, Université Laval, 2006.
- [54] **N. Bouchelkia.** Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Mémoire de Magister, Université A. Mira-Bejaia, 2015.
- [55] **S. Ouikene, N. Chemeur.** Etude comparative entre un adsorbant utilise à la station de traitement des eaux de taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon de d'olive, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Algérie, 2015.

- [56] **A. Debbi, Z. Lendj.** Préparation et la caractérisation d'un support poreux à base de graines de figues de barbarie, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ben Badis Mostaganem, 2020.
- [57] **S. Djerrar, A. Sahnoune.** Etude comparative des méthodes d'optimisation de paramètres d'extraction des substances bioactives des matrices végétales telle que la figue de barbarie, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 2019.
- [58] **Y. Habibi.** Contribution à l'étude morphologique, ultra structurale et chimique de la figue de barbarie. Les Polysaccharides pariétaux : caractérisation et modification chimique, Thèse de Doctorat, Universités Joseph Fourier et Cadi Ayyad, 2004.
- [59] **S. Boudjellaba, A. Yassa.** Mémoire de fin d'Etude. Activité antioxydante des graines de quelques variétés de figue de barbarie de la région de Bejaia, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2011.
- [60] **A. Boutakiout.** Etude physico-chimique, biochimique et stabilité d'un nouveau produit: jus de cladode du figuier de Barbarie marocain (*Opuntia ficus-indica* et *Opuntia megacantha*), Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Français. 2017.
- [61] **F. Ben Salah, W. Ben Salah.** «Contribution à la valorisation des noyaux des dattes pour la décoloration des eaux», Mémoire de Master, Université Ahmed Draïa–Adrar, 2016.
- [62] **D. Azouzi, R. Kifadji.** «Adsorption du cristal violet sur un adsorbant naturel et modifié par un oxyde binaire de Fe-Ca », Mémoire de Master, Université 20 Août 1955–Skikda, 2022.
- [63] **C.A. Charef, K. Yezli.** Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre des coques de pistache, Mémoire de Master, Université 20 Août 1955– Skikda, 2022.
- [64] **Z. Namane, W. Rahmi.** Etude de la dégradation de la fuchsine basique en phase homogène par la photolyse de H_2O_2 : Modélisation, Mémoire de Master, Université A. M. Oulhadj–Bouira, 2018.
- [65] **J.R. Baker.** Principles of Biological Microtechnique, London: Methuen, 1958.
- [66] **N. Yahiaoui.** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri–Tizi Ouzou, 2012.
- [67] **H. Ibrahim, Y.Ouazine.** Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym, Mémoire de Master, Université A. Mira–Bejaia, 2014.
- [68] **S. Ramdani, F. Soltana.** Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing, Mémoire d'ingénieur, Université A. Mira– Bejaïa, 2003.

- [69] **R. Meyer, C. Denier.** Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultra-violet, Bull. Un. Phys. 784, p 895 – 908, 1996.
- [70] **A. Benaïssa.** Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri– Constantine, 2011.
- [71] **L. Boukemara.** Etude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Mémoire de Magister, Université Mentouri– Constantine, 2009.
- [72] **L. Chebil.** Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia* : études cinétique, structurale et conformationnelle, Thèse institut national polytechnique de lorraine, 2006.
- [73] **J. Voyer, J. Dubard, J. Hameury, J. R. Filtz.** Etalonnage en transmission spectrale de filtres pour lecteur de micro-plaque Elisa, Division Optique, Cedex, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE).
- [74] **N. Nait Merzoug.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014.
- [75] **E. Guechi,** Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Annaba, 2013.
- [76] **K. Bazine et A. Baelhadj,** Elimination de composés phénoliques et vert malachite par adsorption sur des billes d'alginate/ charbon actif, Mémoire de Master, Université de Ghardaïa, 2021.
- [77] **Y. Bengaid.** L'adsorption du bleu de méthylène et vert de malachite avec film chitosane/argile biocomposite, Mémoire de Master, Université de Ghardaïa, 2021.
- [78] **F. Hachemi, W. Mortad.** Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot, Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, 2019.
- [79] **O. Hamdaoui, E. Naffrechoux.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters», Journal of Hazardous Materials, 147, p 401–411, 2007.
- [80] **N. Azouaou.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene, 2012.

- [81] **W. Bessashia, Y. Berredjema, Z. Hattabb, M. Bououdina.** Removal of Basic Fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Environmental Research*, 186, p 109-484, 2020.
- [82] **A. Gana.** Etude comparative des modèles des isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de la Safranine, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2020 .
- [83] **C. Djelloul.** Experimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider De Biskra, 2014
- [84] **S. Bekkouche.** Modélisation des Isothermes d'Adsorption Expérimentales du Colorant Jaune Basique 28 (BYE 28) sur Trois Photocatalyseurs (TiO_2 , ZnO et Fe_2O_3) par des Modèles à Deux, Trois, Quatre et Cinq Paramètres, Mémoire de Master, Université Salah Boubnadir Constantine 3, 2018.
- [85] **M. Seghier.** Préparation et modification d'un précurseur végétal pour le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université d'Oran, USTO-MB, 2018.
- [86] **A. Abdallah, M. Bougera.** Elimination du chrome hexavalent par adsorption sur le charbon, Mémoire de Master, Université Mohamed Seddik Benyahya– Jijel, 2019.
- [87] **S. Bouzid.** Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015.