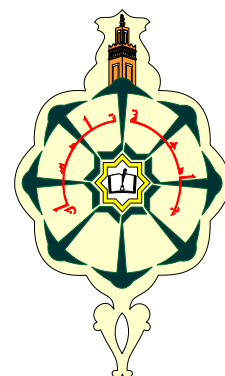


République Algérienne Démocratique et Populaire  
Université Abou Bakr Belkaid– Tlemcen  
Faculté des Sciences  
Département de chimie  
*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement*



## Mémoire

En vue de l'obtention du

### **DIPLOME DE MASTER**

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

### *Thème*

Elimination d'un colorant par adsorption sur des  
matériaux issus des fruits du *Ceratonia siliqua* L.  
(les caroubes)

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> KAID SLIMANE Hayet & M<sup>elle</sup> ABDERRAHIM Afaf

*Soutenu le 18 Juin 2017 devant le jury composé de :*

***Président : Mme MOKHTARI Malika***

*Pr. Université de Tlemcen*

***Examineur : Mr GUENFOUD Fouad***

*MCB Université de Tlemcen*

***Rapporteur : Mme MERGHACHE Salima***

*Pr. Université de Tlemcen*

Année universitaire: 2016-2017



# *Dédicace*

*À nos deux adorables et agréables parents, nos  
guide dans nos vie, le symbole de tendresse  
nos chères mères et les généreux pères*

*À nos sœurs et frères*

*À toute nos amies et nos collègues le long de nos  
études*

 Kaid Slimane Hayet

 Abderrahim Afaf



# REMERCIEMENT

*Nous commençons par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de nous entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.*

*Les travaux de recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'Université Abou Bakr BELKAID dirigé par Madame MOKHTARI Malika, professeur à l'Université de Tlemcen à qui nous adressons notre profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apportés en vue de concrétiser ce travail et de nous avoir accueillie au sein de ce laboratoire, et d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de présider ce jury*

*Le grand mérite revient à notre encadreur Mme MERGHACHE Salima, qui a su nous guider avec patience, nous prodiguer conseils judicieux et orientations scientifiques. C'est un grand honneur pour nous d'avoir travaillé sous sa direction.*

*Il nous est agréable d'associer à ces remerciements Mr.GUENFOUD Fouad, maître de Conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il nous est donné aujourd'hui d'exprimer notre vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire CIE(Mohamed, Djalila, Amina et Yasmine) qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.*

## LISTE DES SYMBOLES

**A<sub>t</sub>** : Absorbance à l'instant t.

**A<sub>0</sub>** : Absorbance à l'instant t = 0.

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du polluant en mg/l.

**C<sub>e</sub>** : Concentration du polluant à l'équilibre en mg/l.

**C.brute** : La caroube brute.

**C.carbonisée** : La caroube carbonisée.

**CA** : Le charbon actif commercial.

**C(%)** : Le taux de cendre exprimé en pourcentage.

**DCO** : La demande chimique en oxygène.

**DBO<sub>5</sub>** : La demande biochimique en oxygène, calculée au bout de 5 jours.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**d** : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

**d** : La densité de support (g.ml<sup>-1</sup>).

**H%** : Humidité exprimée en pourcentage.

**IR** : spectroscopie infra rouge.

**K<sub>1</sub>** : La constante de vitesse de modèle pseudo premier ordre (mn<sup>-1</sup>).

**K<sub>2</sub>** : La constante de vitesse de modèle pseudo-second ordre (g/mol.mn).

**K<sub>F, n</sub>** : Les constantes thermodynamiques de l'équilibre de l'adsorption du modèle de Freundlich.

**K<sub>T</sub>** : Constante de Temkin (L.mg<sup>-1</sup>).

**K** : Kelvin.

**MV2B** : Méthyle Violet.

**MES** : Matières en suspension.

**m<sub>0</sub>** : La masse initiale de l'adsorbant utilisée (g).

**m** : La masse d'adsorbant utilisé en gramme

**m<sub>1</sub>** : La masse finale après le séchage (g).

**mn** : Minute.

**POA** : Procédé d'oxydation avancée.

**P** : Pression.

**P<sub>0</sub>** : La masse totale de matériau avant tamisage (Kg).

**P** : La masse de matériau après tamisage (Kg).

**pH** : potentielle d'hydrogène.

**Q<sub>e</sub>** : La capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

**Q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée à l'instant t.

**Q<sub>max</sub>** : La capacité maximale de saturation de l'adsorbant ( mg.g<sup>-1</sup>).

**Q(%)** : Le pourcentage en masse de tamisât.

**R** : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K).

**R(%)** : Le rendement d'élimination du polluant.

**T** : La température absolue.

**t**: Le temps (mn).

**UV** : Ultraviolet fournie par la lampe UV.

**UV-Visible** : Ultraviolet- Visible.

**V** : Volume de la solution du polluant en L.

**ΔH°** : L'enthalpie.

**ΔQ** : Variation d'énergie d'adsorption (J.mol<sup>-1</sup>).

**ΔG°** : L'enthalpie libre. .

**ΔS°** : L'entropie.

**λ**: La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.54181\text{\AA}$ ).

**θ**: L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

**ρ** : la masse volumique (g/ml).

## LISTE DES ILLUSTRATIONS

### Photos

<i>Photo I.1</i> : L'arbre du caroubier.....	20
<i>Photo I.2</i> : Le fruit du caroubier.....	21
<i>Photo I.3</i> : Pulpe et grains de la caroube.....	21
<i>Photo II.1</i> : Les caroubes brutes avant (A) et après (B) le broyage.....	25
<i>Photo II.2</i> : La caroube brute avant(B) et après(C) la carbonisation.....	25
<i>Photo II.3</i> : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.....	27
<i>Photo II-4</i> : La cinétique d'adsorption avec les différentes concentrations à des températures variables.....	29

### Figures

<i>Figure I.1</i> : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain : 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.....	12
<i>Figure I.2</i> : Modèle d'adsorption en multicouches.....	16
<i>Figure I.3</i> : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.....	19
<i>Figure I.4</i> : Exemples de modes de vibration possibles.....	19
<i>Figure II.1</i> :Un schéma explicatif des différentes étapes de l'étude d'adsorption de méthyle violé sur la caroube.....	28
<i>Figure III.1</i> : La longueur d'onde maximale de méthyle violé.....	31
<i>Figure III.2</i> : La courbe d'étalonnage de MV2B à 580nm.....	31
<i>Figure III.3</i> : Diagramme de diffraction des rayons X de la caroube brute.....	33
<i>Figure III.4</i> : Spectre IR du colorant étudié.....	34
<i>Figure III.5</i> : Spectre IR de la caroube brute avant(a), et après(b) adsorption de colorant.....	35
<i>Figure III.6</i> :Spectre IR de la caroube carbonisée avant(a), et après(b) adsorption du MV2B..	36
<i>Figure III.7</i> : Spectre IR du charbon actif commercial avant(a), et après(b) adsorption.....	37
<i>Figure III.8</i> : Influence de la granulométrie sur l'adsorption de MV2B par la caroube brute.....	39
<i>Figure III.9</i> : L'effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.....	40
<i>Figure III.10</i> : L'effet de la masse de trois adsorbants sur le rendement d'adsorption de polluant.....	40
<i>Figure III.11</i> : Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation.....	41

<i>Figure III.12</i> : Influence de pH sur l'adsorption du colorant par les trois adsorbants.....	42
<i>Figure III.13</i> : L'influence de la température sur le rendement d'adsorption du polluant.....	43
<i>Figure III.14</i> : La cinétique d'adsorption du colorant à 5mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.....	45
<i>Figure III.15</i> : La cinétique d'adsorption du colorant en solution à 10mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.....	46
<i>Figure III.16</i> : La cinétique d'adsorption du colorant en solution à 20mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.....	47
<i>Figure III.17</i> : La cinétique d'adsorption du colorant en solution à 40mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.....	48
<i>Figure III.18</i> : La cinétique d'adsorption du colorant en solution à 60mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.....	49
<i>Figure III.19</i> : La cinétique d'adsorption de colorant en solution à 80mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.....	50
<i>Figure III.20</i> : Graphes cinétiques de l'adsorption de MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur la caroube brute à 10, 20, 30°C.....	53
<i>Figure III.21</i> : Graphes cinétiques de l'adsorption de MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur la caroube carbonisée à 10, 20, 30°C.....	53
<i>Figure III.22</i> : Graphes cinétiques de l'adsorption de MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur le charbon actif à 10, 20, 30°C.....	54
<i>Figure III.23</i> : Graphes cinétiques de l'adsorption de MV2B par le modèle pseudo second ordre sur la caroube brute à 10, 20, 30 °C.....	54
<i>Figure III.24</i> : Graphes cinétiques de l'adsorption de MV2B par le modèle pseudo second ordre sur la caroube carbonisée à 10, 20, 30 °C.....	55
<i>Figure III.25</i> : Graphes cinétiques de l'adsorption de MV2B par le modèle pseudo second ordre sur le charbon actif à 10, 20, 30 °C.....	55
<i>Figure III.26</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau brut selon le modèle de Langmuir .....	58
<i>Figure III.27</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau brut selon le modèle de Freundlich.....	58
<i>Figure III.28</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau brut selon le modèle de Temkin.....	59
<i>Figure III.29</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau carbonisé	

selon le modèle de Langmuir .....	59
<i>Figure III.30</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau carbonisé selon le modèle de Freundlich.....	60
<i>Figure III.31</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau carbonisé selon le modèle de Temkin .....	60
<i>Figure III.32</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir.....	61
<i>Figure III.33</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le charbon actif selon le modèle de Freundlich.....	61
<i>Figure III.34</i> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le charbon actif selon le modèle de Temkin .....	62
<i>Figure III.35</i> : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur la caroube brute à des températures variables (10, 20, 30°C).....	63
<i>Figure III.36</i> : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur la caroube carbonisée à des températures variables (10, 20, 30°C).....	63
<i>Figure III.37</i> : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur le charbon actif à des températures variables (10, 20, 30°C).....	64

### **Tableaux**

<i>Tableau I.1</i> : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	7
<i>Tableau I.2</i> : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.....	8
<i>Tableau I.3</i> : Les propriétés physico-chimiques de VM2B.....	9
<i>Tableau II.1</i> : Les conditions opératoires du processus d'adsorption.....	28
<i>Tableau III.1</i> : Quelques caractéristiques du charbon préparé à base de fruit du caroubier: pH et masse volumique apparente " $\rho$ ".....	32
<i>Tableau III.2</i> : Les taux d'humidité et de cendre de matériau brut en fonction du temps.....	33
<i>Tableau III.3</i> : Principales bandes du spectre infrarouge de MV2B.....	34
<i>Tableau III.4</i> : Principales bandes des spectres IR de l'adsorbant avant et après adsorption de MV(2B).....	35
<i>Tableau III.5</i> : Attribution des modes de vibration d'adsorbant utilisé.....	37
<i>Tableau III.6</i> : Le pourcentage en masse de caroube brute en fonction de taille des grains.....	39
<i>Tableau III.7</i> : Les différents paramètres obtenu par les deux modèles cinétiques.....	52



<i>Tableau III.8</i> : Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du MV2B sur les trois supports.....	57
<i>Tableau III.9</i> : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MV2B sur les trois adsorbants.....	65

## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b> .....	02
<b>Chapitre I : Mise au point bibliographique</b>	
I-1. Aperçu sur la pollution .....	05
I-1-1. Définition .....	05
I-1-2. L'origine de la pollution .....	05
I-1-2-1. <i>Pollution domestique</i> .....	05
I-1-2-2. <i>Pollution urbaine</i> .....	05
I-1-2-3. <i>Pollution agricole</i> .....	05
I-1-2-4. <i>Pollution industrielle</i> .....	06
I-1-3. Les différents types de la pollution .....	06
I-1-3-1. <i>Pollution de l'eau</i> .....	06
I-1-3-2. <i>Pollution de l'air</i> .....	06
I-1-3-3. <i>Pollution de sol</i> .....	06
I-1-4. Généralités sur les colorants .....	07
I-1-4-1. <i>Définition</i> .....	07
I-1-4-2. <i>Toxicité et impact environnemental</i> .....	08
I-1-4-3. <i>Normes et réglementation</i> .....	08
I-1-4-4. <i>Colorant étudié</i> .....	08
I-1-5. Méthodes de traitement des effluents .....	09
I-1-5-1. <i>Procédé biologique</i> .....	09
I-1-5-2. <i>Traitement physique</i> .....	10
I-1-5-2-1. <i>Adsorption</i> .....	10
I-1-5-2-2. <i>Filtration sur membrane</i> .....	10
I-1-5-3. <i>Procédé physico-chimique</i> .....	10
Coagulation et floculation .....	10
I-1-5-4. <i>Traitement chimique</i> .....	10
I-1-5-4-1. <i>Procédés d'oxydation classique</i> .....	10

I-1-5-4-2. Procédés d'oxydation avancés.....	10
I-2. Phénomène d'Adsorption.....	11
I-2-1. Introduction.....	11
I-2-2. Définition.....	11
I-2-3. Description du mécanisme d'adsorption.....	11
I-2-4. Cinétique d'adsorption.....	12
I-2-4-1. <i>Modèle cinétique du pseudo-premier ordre</i> .....	12
I-2-4-2. <i>Modèle cinétique du pseudo-second ordre</i> .....	13
I-2-5. Types d'adsorption.....	13
I-2-5-1. <i>Physisorption</i> .....	13
I-2-5-2. <i>Chimisorption</i> .....	14
I-2-5-3. <i>Les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption</i> .....	14
I-2-6. Isotherme d'adsorption.....	14
I-2-7. Modèles d'isotherme d'adsorption.....	14
I-2-7-1. <i>Le modèle de Freundlich</i> .....	14
I-2-7-2. <i>Le modèle de Langmuir</i> .....	15
I-2-7-3. <i>Modèle de Temkin</i> .....	16
I-2-7-4. <i>Théorie de BET</i> .....	16
I-3. Généralités sur l'adsorbant.....	17
I-3-1. Définition.....	17
I-3-2. Traitement de l'adsorbant.....	17
I-3-2-1. <i>Carbonisation</i> .....	17
I-3-2-2. <i>Activation</i> .....	17
I-3-3. La caractérisation de l'adsorbant.....	18
I-3-3-1. <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i> .....	18
I-3-3-2. <i>BET : Brunauer, Emmett et Teller</i> .....	18
I-3-3-3. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	18

I-3-3-4. <i>Spectroscopie Infra-Rouge</i> .....	19
I-3-3-5. <i>La teneur en humidité</i> .....	19
I-3-4. L'adsorbant utilisé.....	20
I-3-4-1. <i>Description du CAROUBIER</i> .....	20
I-3-4-2. <i>Description du CAROUBE</i> .....	20
I-3-5. Utilisation.....	21
I-3-5-1. <i>Arbre</i> .....	21
I-3-5-2. <i>Fruits</i> .....	21
I-3-6. Les travaux effectués sur le caroubier.....	22

## **Chapitre II : Matériel et méthodes**

II-1. Introduction .....	24
II-2. Méthodologie utilisées dans la préparation du charbon à base de fruits de caroubier .....	24
II-2-1. <i>Échantillonnage et présentation du matériau étudié</i> .....	24
II-2-2. <i>Matériau brut</i> .....	24
II-2-3. <i>Matériau carbonisé</i> .....	25
II-3. La caractérisation du matériau.....	25
II-4. Méthodologie d'analyse de colorant étudié.....	26
II-5. Description des essais d'adsorption.....	27
II-6. La cinétique d'adsorption.....	29

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

III-1. Résultats d'analyse de colorant étudié.....	31
III-2. Caractérisation du matériau utilisé.....	31
III-2-1. <i>Etude de pH</i> .....	32
III-2-2. <i>Etude de densité</i> .....	32
III-2-3. <i>La teneur en humidité</i> .....	32
III-2-4. <i>Le taux de cendre</i> .....	32
III-2-5. <i>Analyse par diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	33

III-2-6. <i>Analyse structurale par spectroscopie infrarouge</i> .....	34
III-3. Recherche des conditions optimales d'adsorption .....	38
III-3-1. <i>Influence de la granulométrie</i> .....	38
III-3-2. <i>L'effet de la vitesse d'agitation</i> .....	39
III-3-3. <i>La dose d'adsorbant</i> .....	40
III-3-4. <i>Influence du temps de contact</i> .....	41
III-3-5. <i>Influence du pH</i> .....	42
III-3-6. <i>L'effet de la température</i> .....	43
III-4. Etude de la cinétique de rétention.....	44
III-5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	51
III-5-1. <i>Le modèle pseudo-premier-ordre</i> .....	51
III-5-2. <i>Le modèle pseudo-second-ordre</i> .....	51
III-6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	56
III-7. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	62
III-8. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	64
<b>Conclusion générale</b> .....	67
<b>Références bibliographiques</b> .....	69



# Introduction Générale

*« Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur, mais dans  
L'acquisition de la science. »*

*Edgar Poe (1809/1849), Le pouvoir des*

L'eau est la richesse des pays. Elle constitue la pierre angulaire du développement économique et social. Les études et les recherches menées autour de l'évolution humaine sont unanimes sur l'importance des points d'eau dans la naissance des civilisations et leur prospérité. Les spécialistes de l'eau et de l'environnement, les géologues et géographes ainsi que les économistes et le monde politique concluent que le troisième millénaire est celui de l'or bleu (de l'eau). L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir de l'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de la population, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70%, 22% et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants.

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable.

Ces colorants peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, et l'adsorption.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants, elle est très efficace et simple dans son utilisation. Elle consiste à piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester un matériau adsorbant fabriqué à partir de sources naturelles ayant une capacité de rétention importante, très disponible, peu coûteux et qui peut constituer une alternative au charbon actif. Ce dernier

est un matériau onéreux et la plus part du temps importé. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un nouvel adsorbant qui est la caroube.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Ce travail s'articule en trois grands chapitres :

◆ **Le premier chapitre** de ce travail est consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous passons en revue trois parties :

- ✓ La première partie dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution, les colorants, les différentes techniques de dépollution ;
- ✓ La méthodologie d'adsorption du colorant choisi (**Violet de Méthyle 2B**) sur les fruits de caroubier fera l'objet de la deuxième partie, en citant ainsi les différents types de cinétique et les modèles d'isothermes d'adsorption ;
- ✓ La troisième partie de ce chapitre présente d'abord, un aperçu général sur les adsorbants utilisés et les différents traitements effectués pour leurs préparations. Ensuite, nous présentons les diverses techniques de caractérisation les plus utiles et répandues pour identifier nos matériaux. Enfin, nous citons les travaux antérieurs effectués sur notre adsorbant.

◆ **Le deuxième chapitre** décrit les matériaux utilisés, leurs origines et la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués et les techniques de caractérisations les plus utiles et répandues pour identifier nos matériaux. Ce chapitre présente aussi les méthodes d'analyse des échantillons pollués utilisées.

La seconde étape sera consacrée à la mise en place de la méthodologie d'adsorption du colorant choisi sur les deux adsorbants (caroubes brute et carbonisée), en effectuant aussi une étude comparative avec le charbon actif commercial, suivie des essais d'adsorption. Plusieurs influences seront examinées pour optimiser le procédé testé.

◆ **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.





# Chapitre I

## Mise au point bibliographique

*«La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de  
l'information»*

*Albert Einstein*

## **I-1. Aperçu sur la pollution**

### **I-1-1. Définition**

Le nom de pollution est issu du latin *pollutio* qui signifie «salissure», «souillure». Cela explique que la qualification de pollution est souvent associée à celle de contamination (d'un milieu) par une substance. La pollution vise donc la dégradation, l'altération de l'environnement, au sens large, par l'introduction ou la surabondance de substances nocives pour le milieu de vie de par leur nature et/ou leur quantité.

La législation européenne définit ainsi la pollution comme « l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, des substances ou des radiations dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres dépendant directement des écosystèmes aquatiques, qui entraînent des détériorations aux matériels. La pollution peut être d'origine aussi bien (et souvent) humaine, dite anthropique, que naturelle [1]

### **I-1-2. L'origine de la pollution**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et industrielle.

#### **I-1-2-1. Pollution domestique**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc...) [2].

#### **I-1-2-2. Pollution urbaine**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [2].

#### **I-1-2-3. Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles,

des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [2].

#### **I-1-2-4. Pollution industrielle**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire [3].

### **I-1-3. Les différents types de pollution**

#### **I-1-3-1. Pollution de l'eau**

La « planète bleu » la belle image renvoyée par les satellites nous rappelle la prééminence de l'eau : l'eau, qui recouvre les trois quarts de la surface de notre globe, constitue, aussi, les trois quarts des tissus vivants [4].

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses sur leur santé. La pollution de l'eau peut aussi rendre l'eau inutilisable pour l'usage désiré [4].

#### **I-1-3-2. Pollution de l'air**

Dans le passé, les pollutions de l'air étaient en général dues à des problèmes de fumées, qui concernaient avant tout le dioxyde de soufre et les poussières. Les problèmes devinrent de plus en plus importants quand on commença à rechercher du charbon à partir du 13<sup>ème</sup> siècle. Au plus tard depuis le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, de nouvelles pollutions et de nouveaux dangers qui leur sont liés ont eu pour origine les nombreux moteurs à combustion présents dans le trafic routier et aérien [5]. L'impacte des polluants atmosphériques sur la santé humaine est maintenant bien admis qu'ils aggravent les problèmes de santé des personnes déjà fragiles et leurs effets sont identifiés (asthme, bronchite, cancer ...) [6].

#### **I-1-3-3. Pollution du sol**

Les pollutions du sol peuvent apparaître de différentes manières. Une grande partie des composés, qui ont de l'influence sur les sols et sur les organismes qu'ils contiennent, provient directement de l'air par des dépositions sèches ou arrivent avec les précipitations (des dépositions humides). Les pollutions peuvent donc devenir si importantes, qu'elles inhibent fortement les phénomènes naturels qui se déroulent dans le sol. En outre, beaucoup de substances sont absorbées par les plantes et, dans certaines conditions, se sont tellement

accumulées qu'elles peuvent causer des dommages chez les animaux et les hommes à travers la chaîne alimentaire [5].

#### I-1-4. Généralités sur les colorants

##### I-1-4-1. Définition

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants synthétiques constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la variété des groupements chromophores qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (colorations réactive, directe, disperse et de cuve). Ils représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques (tableau I.1). La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [7]. En citant quelques colorants et leurs dates de création : mauvéine :1856 et maganta :1859 (colorant triphénylméthanes), chrysoïdine : 1876 (colorant azoïque), phénothiazine : 1883, phtalocyanines : 1928, triazinyl : 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) : 1974, etc....[8].

**Tableau I.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9].

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

### I-1-4-2. Toxicité et impact environnemental

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celles de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [9].

### I-1-4-3. Normes et réglementation

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européens a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I.2) [10]

**Tableau I.2 :** Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles [10].

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6.5-8.5
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

**DBO<sub>5</sub>** : La demande biochimique en oxygène, calculée au bout de 5 jours à 20 °C et à l'obscurité.

**DCO** : La demande chimique en oxygène.

### I-1-4-4. Colorant étudié

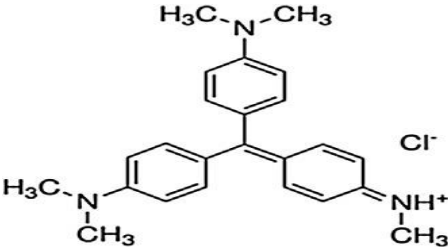
Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, on peut citer les colorants triphénylméthanes qui constituent la plus ancienne classe de colorants. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [11].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude d'un des colorants appartenant à cette famille qui est le **Violet de Méthyle 2B**. C'est un colorant basique de couleur verte foncée, sa dissolution dans l'eau lui donne une couleur violette intense. Notre colorant est utilisé dans les peintures, les textiles et surtout en microbiologie (comme un inhibiteur des

bactéries). Il est également utilisé comme un indicateur coloré, en effet, il est de couleur jaune à un pH inférieur à 1.6 et violet au-delà.

Le **Violet de Méthyle** (VM) est révélé toxique car il peut causer des graves irritations de la peau, les yeux et même des problèmes respiratoires. Dû à sa couleur plus intense, une petite quantité de celui-ci dans l'eau peut produire une coloration perceptible. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer [12].

**Tableau I.3** : Les propriétés physico-chimiques de VM2B [13].

Le nom de colorant	Violet de méthyle 2B (VM)
Formule chimique	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> Cl
Poids moléculaire	393.96 g/mol
Numéro d'indice de couleur	42535
$\lambda_{\max}$	580 nm
La structure chimique	

### I-1-5. Méthodes de traitement des effluents

Selon la réglementation N° 06–141, les effluents textiles avant d'être rejetés dans le milieu hydrique, ils doivent être traités. Pour cela plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés [10], nous citons:

#### I-1-5-1. Procédé biologique

Basé sur les micro-organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du produit parent. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation. Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O et de la D.C.O [10, 14]

**I-1-5-2. Traitement physique**

**I-1-5-2-1. Adsorption :** Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, il est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide [10, 15].

**I-1-5-2-2. Filtration sur membrane :** L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat à purifier et un concentrât qui reçoit les impuretés minérales ou organiques [10,15].

**I-1-5-3. Procédé physico-chimique**

**Coagulation et floculation:** le but de ces procédés est de se débarrasser des matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Ils impliquent le plus souvent la dispersion d'un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mènent à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation, forme des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés [10,15].

**I-1-5-4. Traitement chimique**

**I-3-4-1. Procédés d'oxydation classique:** ils ont pour but de modifier l'état des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation pour les rendre moins toxiques, en utilisant des oxydants plus puissants tel que l'ozone. Ces procédés sont certes, efficaces, mais ils présentent également des inconvénients [10,15] :

- les molécules se décomposent partiellement;
- Les composés finaux peuvent être plus toxiques que le polluant parent.

**I-3-4-2. Procédés d'oxydation avancée :** Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Ils visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et éléments inorganiques.

Les POA sont fondés sur le principe de base qui est: générer les espèces radicalaires (HO•) très oxydantes pour dégrader les polluants organiques. Ces procédés offrent de nombreux avantages:

- simple à réaliser;
- élimination rapide des polluants;
- production in-situ des radicaux réactifs;
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [10,15].

## **I-2. Phénomène d'adsorption**

### **I-2-1. Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés [16]. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [17]. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus.

### **I-2-2. Définition**

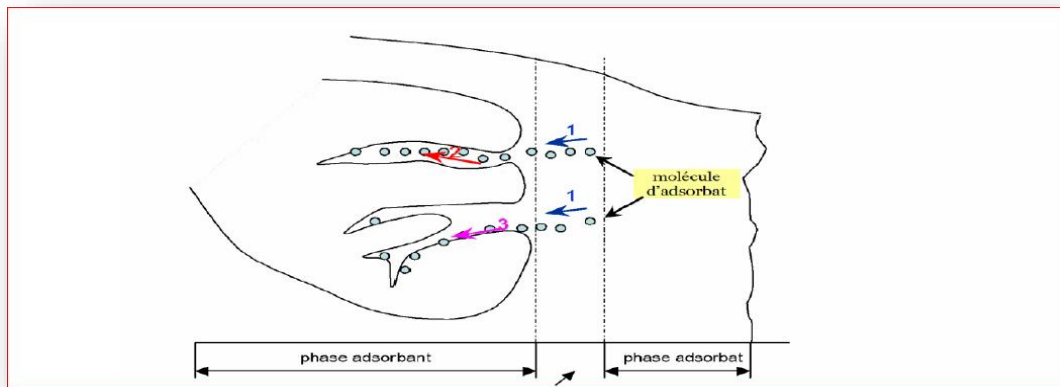
Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuelles parmi celles-ci sont : Selon Sposito, l'adsorption est une accumulation de la matière entre une phase solide et une solution aqueuse. L'adsorbant se dispose à l'interface suivant un arrangement bidimensionnel sans accroissement de la surface [18]. Selon Jelly et al, l'adsorption peut 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 [19].

### **I-2-3. Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale du processus (figure I-1):

- 1- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant)) ;
- 2- diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 3- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [20].





**Figure I.1** : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [20]:

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

#### I-2-4. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant [21,22]:

A/ Une adsorption spécifique sur les parois des pores ;

B/ Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés ;

C/ La diffusion du polluant dans le volume poreux.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [23-25] :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{I-1})$$

Où :

$Q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g ;

$C_0$  est la concentration initiale du polluant en mg/L ;

$C_e$  est la concentration du polluant à l'équilibre en mg/L ;

$V$  est le volume de la solution du polluant en L ;

$m$  est la masse d'adsorbant utilisée en gramme.

##### I-2-4-1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et  $Q_t$  la quantité adsorbée à l'instant  $t$  exprimée en mg d'adsorbat/g d'adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation de Lagergren S. et al. [26] :

$$\ln(Q_e/(Q_e - Q_t)) = k_1 \cdot t \quad (\text{I-2})$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse de pseudo premier ordre en  $\text{min}^{-1}$ .

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction :

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

où  $(-k_1)$  et  $\ln(Q_e)$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

#### I-2-4-2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

C'est un modèle fréquemment utilisé en adsorption. Il a été appliqué pour l'adsorption de plusieurs composés sur le charbon actif. Contrairement au modèle du pseudo premier ordre. Il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption (mécanisme de Tatianna) [27]. Les hypothèses de ce modèle sont :

- ✓ L'adsorption se déroule sur les sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- ✓ La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption.
- ✓ Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface du charbon actif.

Le modèle pseudo-second ordre est représenté par l'équation de Eba F. et al. [28,29] :

$$t/Q_t = 1/(k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{I-4})$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre ( $\text{g}/\text{mol} \cdot \text{min}$ ) et  $t$  est le temps (min). Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  ( $\text{mg}/\text{g}$ ), peuvent être obtenus grâce à la représentation graphique de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  : où  $1/Q_e$  et  $1/(k_2 \cdot Q_e^2)$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

#### I-2-5. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

##### I-2-5-1. L'adsorption physique ou physisorption

La physisorption est un processus selon lequel des molécules d'adsorbats se fixent sur la surface de l'adsorbant essentiellement par des forces de type Van Der Waals. Il n'y a aucune interaction chimique des molécules adsorbées, et l'adsorption peut se faire en plusieurs couches. Elle se produit sans modification de la structure du matériau, elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et est généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force d'interaction mise en jeu, a une énergie d'activation faible de l'ordre de 40 kJ/mol, de ce fait la désorption peut être totale [27].

### I-2-5-2. L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est essentiellement irréversible, lente et très spécifique. Elle s'accompagne d'une forte énergie d'activation. Les forces de liaisons sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation d'une liaison covalente. L'énergie d'adsorption est élevée, de l'ordre de 80 kJ/mole ce qui rend la désorption difficile. L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire (en monocouche) car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [27].

### I-2-5-3. Les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'importance relative des interactions mises en jeu lors du contact entre un adsorbant et un soluté en solution aqueuse est fonction de plusieurs facteurs ; la nature du soluté (taille, polarité, solubilité, etc.), les caractéristiques de l'adsorbant (le volume poreux, la surface spécifique, la taille des pores, ...etc.), la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique, temps de contact, concentration, vitesse d'agitation...etc.) et la présence d'autres composés [30].

### I-2-6. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, quand il correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais pas nécessairement de la chimisorption), est généralement représenté par une courbe isotherme d'adsorption (isotherme). Cette dernière représente la variation à une température constante, de la quantité  $Q_e$  adsorbée par un solide à l'équilibre en fonction de la pression  $P_e$  de la substance à adsorber en phase gazeuse ( $Q_e=f(P_e)$ ), ou en fonction de la concentration du composé adsorbable dans le fluide en contact ( $Q_e=f(C_e)$ ) [31].

### I-2-7. Modèles d'isotherme d'adsorption

#### I-2-7-1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par [31]:

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

$Q_e$  : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

$K$  et  $n$  : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique :

$$\mathbf{LnQ_e = LnK + (1/n).LnC_e} \quad \mathbf{(II-6)}$$

La représentation graphique donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $LnK$ . Ces deux paramètres définissent des termes reliés à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant. L'extrapolation de cette équation pour  $C_e = C_0$ , à condition que  $C_0$  est constante (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $Q_{max}$ ) dans le domaine de concentration étudié.

### I-2-7-2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise. L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante [31]:

$$\mathbf{Q_e = Q_{max} \cdot [(K \cdot C_e) / (1 + K \cdot C_e)]} \quad \mathbf{(I-7)}$$

Avec :

$Q_e$  : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g) ;

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

$Q_{max}$  : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g). Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $K \cdot C_e$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q_e$  tend vers  $Q_{max}$  ;

$K$  : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $K \cdot C_e$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :  $Q_e = Q_{max} \cdot K \cdot C_e$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\mathbf{1/Q_e = [(1/Q_{max} \cdot K) \cdot (1/C_e) + (1/Q_{max})]} \quad \mathbf{(I-8)}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_{max} \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_{max}$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $Q_{max}$  et  $K$  [32,33].

### I-2-7-3. Modèle de Temkin

Slying et Frumkin, supposèrent que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique, comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette supposition est raisonnable pour de nombreux systèmes et notamment à faible et à moyen taux de recouvrement. Cette linéarité peut provenir de plusieurs causes différentes :

- ✓ La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- ✓ L'hétérogénéité de la surface [34].

Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  selon l'expression suivante :

$$Q_e/Q_{\max} = (RT/\Delta Q) \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I-9})$$

Avec :

$R = 8,314 \text{ J/mole.K}$  ;

$T$  : température absolue (en K) ;

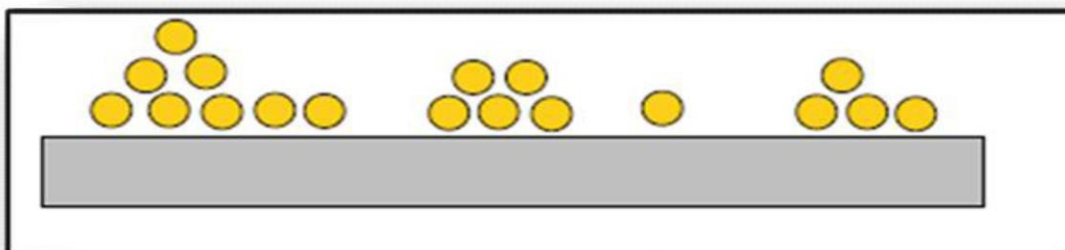
$\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (en J/mole) ;

$K_T$ , constante de Temkin (en L/mg).

Ce tracé permet de déterminer la pente  $B_T = Q_{\max} \cdot RT/\Delta Q$ , puis en introduisant une valeur de  $Q_{\max}$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  [35,36].

### I-2-7-4. Théorie de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante [37].



**Figure I.2 :** Modèle d'adsorption en multicouches [37].

### I-3. Généralités sur l'adsorbant

#### I-3-1. Définition

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [38].

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination des polluants toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant, ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est coûteuse [39].

#### I-3-2. Traitement de l'adsorbant

En raison de l'amélioration des capacités d'adsorption des différents adsorbants, plusieurs travaux ont examiné les possibilités de modification de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les processus d'activation [40].

**I-3-2-1. Carbonisation :** la modification d'adsorbant par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs commerciaux, un séchage puis une carbonisation (à 400-600°C) pendant 5 à 6 heures, celle-ci a pour but d'éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné. Les produits obtenus après cette étapes n'ont pas une forte capacité d'adsorption car leur structure poreuse est limitée (surface spécifique de l'ordre de 10 m<sup>2</sup>/g) [40].

**I-3-2-2. Activation :** permet de générer une microstructure poreuse, créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées : une activation physique ou le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à 1000°C, et une autre activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel

que le chlorure de zinc, acide phosphorique ou sulfurique, KOH...etc. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles (entre 400 et 600°C) en présence de catalyseurs (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnCl<sub>2</sub>) [40].

### **I-3-3. La caractérisation de l'adsorbant**

Plusieurs méthodes ont été développées pour la caractérisation de l'adsorbant, on peut citer :

#### **I-3-3-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [41].

#### **I-3-3-2. BET : Brunauer, Emmett et Teller**

Le principe de la méthode repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz à fixer nous permet alors de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié. Le solide à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de CO<sub>2</sub>, qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon [42].

#### **I-3-3-3. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre, son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal (figure I-3), avec l'utilisation de la loi de Bragg [43]:

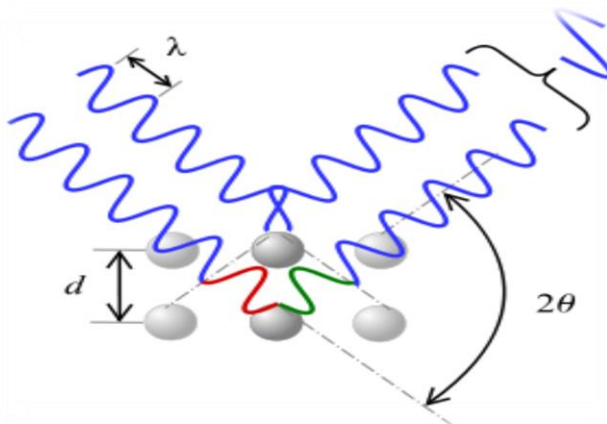
$$\lambda = 2.d.\sin \theta \quad (\text{I-10})$$

Où :

$\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$ ) ;

$d$ : La distance interréticulaire entre les plans diffractant ;

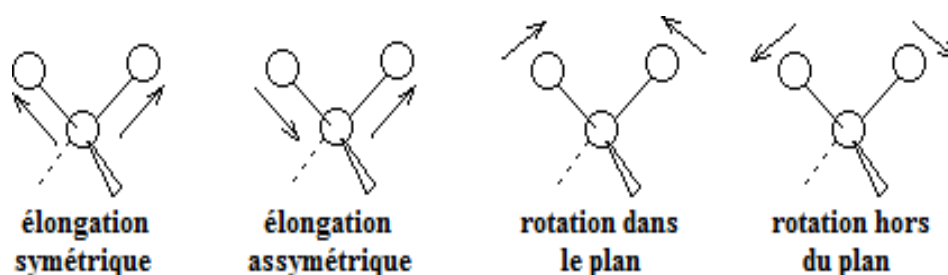
$\theta$ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.



**Figure I-3** : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires [44].

#### I-3-3-4. Spectroscopie Infrarouge

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée: élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (figure I.4). La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  [44].



**Figure I.4** : Exemples de modes de vibration possibles.

#### I-3-3-5. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [45]. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :



$$\% H = ((m_0 - m_1) / m_0) \times 100 \quad (\text{I-11})$$

Où :  $m_0$ : la masse initiale de l'adsorbant utilisée en (g) ;

$m_1$ : La masse finale après le séchage en (g).

#### **I-3-4. L'adsorbant utilisé**

Actuellement, beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de nouveaux matériaux moins coûteux, issus pour la majorité d'entre eux de la nature tel que la caroube.

##### **I-3-4-1. Description du CAROUBIER**

Le nom scientifique du caroubier, *Ceratonia siliqua* L., c'est un arbre ou arbuste sclérophylle, sempervirent, qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3 m (photo I.1). Il a une écorce lisse et grise lorsque la plante est jeune et brune et rugueuse à l'âge adulte. Son bois de couleur rougeâtre est très dur. Le caroubier peut vivre jusqu'à 200 ans. On le retrouve dans la région méditerranéenne principalement en Espagne, en Italie, en Grèce, au Portugal, en Algérie et au Maroc. Cependant, il est originaire des pays arabes [46].



*Photo I.1* : l'arbre du caroubier.

##### **I-3-4-2. Description du CAROUBE**

Le fruit du caroubier, nommé caroube, est une gousse indéhiscente de 10 à 30 cm de longueur sur quelques centimètres de largeur. A maturité, la caroube change de couleur et devient brune (photo I.2). Ses composants majeurs sont la pulpe et les graines [47].



*Photo I.2* : le fruit du caroubier.

La pulpe de caroube représente 90% de la masse du fruit. Elle est riche en tanins et en sucres (photo I.3). Quant aux graines, elles constituent environ 10% de la masse de caroube, leur nombre varie généralement entre 10 et 15 [48].



*Photo I.3* : Pulpe et grains de la caroube.

### **I-3-5. Utilisation du caroubier**

Le caroubier se présente comme une essence à la fois forestière et arboricole. Il est d'une grande importance économique, écologique et sociale. Son utilisation est multiple.

**I-3-5-1. Arbre** : Le caroubier présente une bonne résistance à la sécheresse mais il est sensible au froid, il constitue un outil de lutte contre la déforestation et la désertification, en limitant l'érosion des sols [47].

**I-3-5-2. Fruits** : Ils sont utilisés pour les alimentations animale et humaine. La caroube est un édulcorant naturel utilisé comme substitut du cacao et du chocolat. Elle présente l'avantage d'être exempte de théobromine et de caféine contrairement au cacao et au chocolat qui en contiennent des quantités importantes [49].

Les graines de caroube ont longtemps été employées comme unité de mesure des diamants et des pierres précieuses. Un carat correspond à la masse d'une graine de caroube soit environ 200 mg [50].

Dans les industries agroalimentaires, la caroube est utilisée dans de nombreux produits. On la rencontre dans les soupes, les bonbons, les aliments pour bébés, les produits laitiers, les

boissons alcoolisées et non-alcoolisées, en raison de leur contenu élevé en sucres et leur prix relativement bas. Les autres applications industrielles de la caroube sont les papeteries, les industries cosmétiques, textiles et pharmaceutiques [47].

### **I-3-6. Les travaux effectués sur le caroubier**

Dans le but de trouver des adsorbants efficaces et moins onéreux, un nouvel adsorbant carboné nanoporeux peu couteux était produit à partir des caroubes (*Ceratonia siliqua* L.), pour le traitement des effluents d'industrie en particulier pour l'adsorption d'un colorant anionique qui est le réactif noir 5 (RB5) fréquemment employé dans l'industrie textile.

La caractérisation de cet adsorbant a donné des informations sur sa surface spécifique qui est de  $921.07 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , volume totale de pores  $0.571 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  et le diamètre moyen des pores est de  $2.482 \text{ nm}$  [51].

L'écorce de *Ceratonia siliqua* L. était également utilisée pour la biosorption des métaux Ni(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II). La biosorption s'est avérée dépendante du pH de la solution, de la concentration initiale en métal, de la dose de biosorbant, du temps de contact et de la température. Le meilleur modèle de biosorption était celui de Langmuir avec une capacité de biosorption égale à  $42.19 \text{ mg/g}$ ,  $31.35\text{mg/g}$ ,  $21.65\text{mg/g}$  et  $14.27\text{mg/g}$  pour Ni(II), Zn(II), Cu(II) et Cd(II) respectivement [52].



# Chapitre II

## Matériel et méthodes

« Savoir ce que tout le monde sait, c'est ne rien savoir.

*Le savoir commence là où commence ce que le monde ignore »*

*Rémy de Gourmont*

## **II-1.Introduction**

Dans cette partie, il sera exposé toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent le matériau étudié (les fruits du caroubier), le colorant (le méthyle violet MV2B), ainsi que les essais d'adsorption de ce colorant sur les caroubes.

Pour l'adsorbant, son échantillonnage ainsi que sa préparation à l'analyse seront désignés. Une caractérisation de texture sera suivie pour déduire les propriétés adsorptives de ce matériau. Pour le colorant MV2B, la méthodologie d'analyse de spectrométrie dans le visible sera décrite.

Au cours de ce chapitre, nous étudierons la rétention du MV2B sur la caroube (brute et carbonisée) et le charbon actif en grain. Nous tenterons, en comparant leurs différentes efficacités, de mettre en évidence l'intérêt que présente chacun de ces adsorbants.

Pour observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de ces adsorbants, nous avons déterminé les paramètres optimaux d'adsorption, étudié les cinétiques des réactions et l'effet de la concentration du colorant en solution en utilisant comme milieu de dilution l'eau distillée.

## **II-2.Méthodologie utilisée dans la préparation du charbon à base des fruits du caroubier**

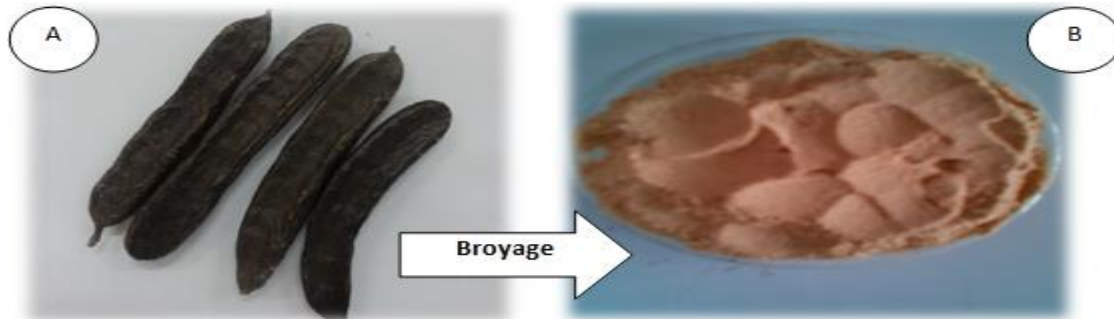
### **II-2-1.Échantillonnage et présentation du matériau étudié**

La caroube ou le fruit du caroubier, un matériau naturel issu de l'agriculture. En Algérie, le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien et même dans le tell. Nous le trouvons aussi dans les étages semi-aride chaud, subhumide et humide avec une altitude allant de 100 m à 1300 m dans les vallons frais qui le protègent de la gelée, avec une température de 5°C jusqu'à 20°C et une pluviométrie de 80 mm/an à 600 mm/an. Suivant ces critères climatiques, nous avons établi l'aire de répartition du caroubier en Algérie plus particulièrement à Tlemcen dans les régions suivantes : Sidi M'djahed, Sebra, Henaya, Tlemcen, Sidi Abdeli, Remchi, Ben Sekran, Ain Youcef et de Beni Saf jusqu'à Marsat Ben M'hidi [53].

### **II-2-2.Matériau brut**

Le matériau brut est préparé à partir des caroubes qui ont été lavées abondamment à l'eau de robinet puis séchées à l'air libre puis à l'étuve à 60 °C pendant 24 heures. Elles sont ensuite broyées sur deux appareils différents LAFERTET et RESTSCH et tamisées dans un

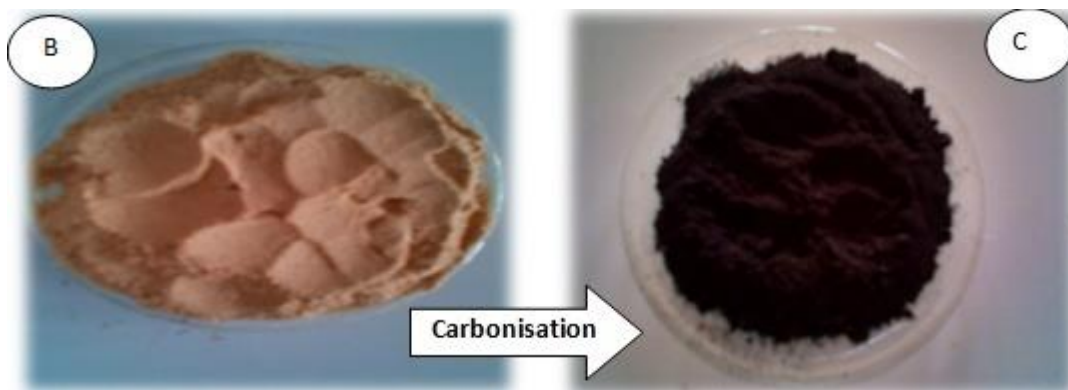
appareil CONTROLAB (contrôle qualité) pour retenir les fractions 1 ; 0.8 ; 0.5 ; 0.315 ; 0.250 ; 0.08 et inférieure à 0.08mm [54]. Les caroubes après leur tamisage, deviennent une poudre marron avec une odeur (photo II.1).



*Photo II.1:* les caroubes brutes avant (A) et après (B) le broyage.

### II-2-3. Matériau carbonisé

Le broyat retenu dans l'étape précédente est conservé à l'abri de l'air dans des flacons en verre fermés hermétiquement [55]. La carbonisation est réalisée dans un four à Muffle Furnuace (GALLENKAMP) à 500°C pendant 15 minutes (photo II.2).



*Photo II.2 :* la caroube brute avant(B) et après(C) la carbonisation.

### II-3. La caractérisation du matériau

Avant d'entreprendre l'étude de l'adsorption de méthyle violet sur notre adsorbant, nous avons d'abord déterminé quelques caractéristiques de cet adsorbant qui a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques, les plus remarquables sont : la spectrométrie infrarouge qui est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des

liaisons adsorbant-adsorbat [56]. En utilisant 0.002g d'échantillon avec 0.15g de KBr avant et après l'adsorption.

Nous avons analysé notre échantillon par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre, son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg (équation I.10) [43].

L'analyse granulométrique a été réalisée en effectuant des études sur la répartition granulométrique des caroubes (3.6 Kg), les fractions retenues sur les tamis en fin d'opération de tamisage, ont été converties en pourcentage(Q) calculées selon la formule :

$$Q (\%) = (P / P_0) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :  $P_0$  : la masse totale du matériau (Kg).

$P$  : la masse du matériau après tamisage (Kg).

Le taux d'humidité a été mesuré en effectuant plusieurs pesées d'une certaine quantité ( $m_0 = 1g$ ) de la caroube brute avant et après sa mise dans étuve à 105°C jusqu'à poids constant ( $m_f$ ). Le taux d'humidité (H en % massique) est donné alors par la formule suivante:

$$H (\%) = (m_0 - m_f / m_0) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Pour le taux de cendre, il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le matériau brut [57]. Un échantillon de 1g ( $m_0$ ) de la caroube brute est introduit dans un four à Muffle (GALLENKAMP) réglé à 800°C jusqu'à ce que le résidu devienne blanc grisâtre. Nous pesons, ainsi sa masse ( $m_f$ ). Il est calculé comme suit :

$$C(\%) = (m_f / m_0) \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Le pH est mesuré avec un pH-mètre (CONSORT). 0.25 g d'adsorbant sont placés dans un bécher mis au contact avec 75 ml d'eau distillée sous agitation pendant 3 heures.

Pour la masse volumique, nous avons pesé la masse équivalente à un volume de 2 ml de matériau grâce à une éprouvette de 10 ml puis, nous avons calculé la masse volumique  $\rho$  par la formule suivante :

$$\rho = \text{Masse} / \text{Volume} \quad (\text{II.4})$$

#### II-4.Méthodologie d'analyse du colorant étudié

Le colorant qui fait l'objet de la présente étude c'est le Méthyle Violé 2B qui est fournis gracieusement par l'Entreprise des Textiles Fluka AG, chemische.

La solution mère du MV2B à 10 mg/l a été préparée par dissolution respective du colorant dans de l'eau distillée (pH libre=5.77). Les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées pour réaliser la



courbe d'étalonnage (l'absorbance en fonction de la concentration de colorant), afin de déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption de ce composé sur les fruits du caroubier. Nous mesurons ensuite l'absorbance de la solution du MV2B par un spectrophotomètre UV-Visible JENWAY 7300 (photo II.3).



*Photo II.3:* Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.

### **II-5. Description des essais d'adsorption**

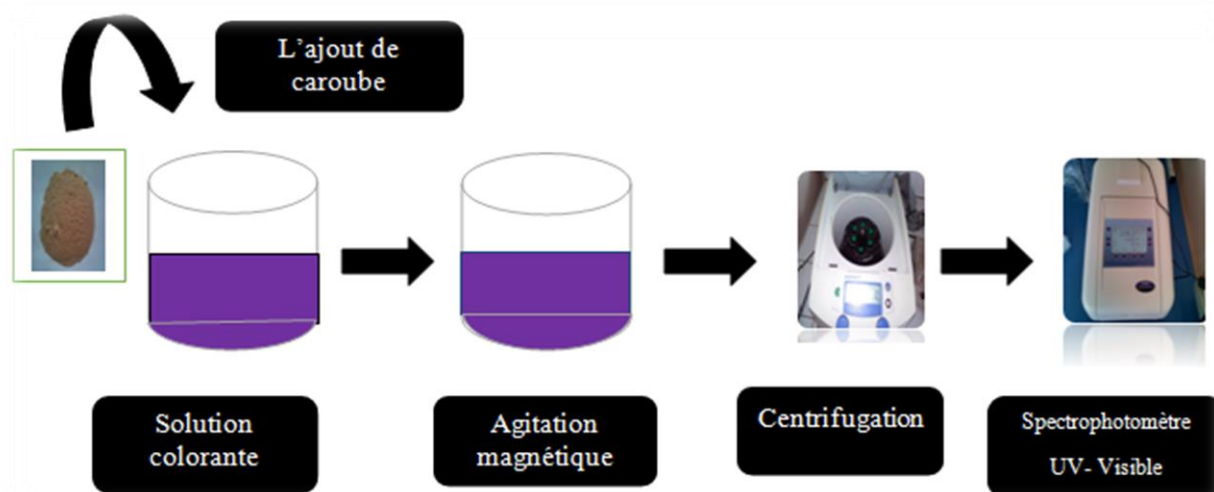
Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du Méthyle Violé 2B sur les trois adsorbants, plusieurs études sont effectuées pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, l'effet du pH de traitement, l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet de la température., Mais pour réaliser toutes ces études, nous devons choisir la bonne fraction de la caroube brute qui nous donne le meilleur rendement d'adsorption, c'est pour cette raison nous introduisons une quantité de 0.25 g de chaque taille du broyat de la caroube brute (1 ; 0.800 ; 0.500 ; 0.315 ; 0.250 ; 0.125 ; 0.080 ; <0.08 mm) dans un volume de 75 ml de la solution du colorant avec une agitation vigoureuse par un barreau magnétique pendant 3h qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Nous donnons les conditions opératoires dans le tableau II-1.



**Tableau II.1:** Les conditions opératoires du processus d'adsorption.

		Etude de l'adsorption du MV2B				Etude de l'adsorption du MV2B
L'adsorbant utilisé	Les conditions opératoires	Effet du pH	Effet de quantité d'adsorbant	Effet d'agitation	Effet de température	Effet de temps du contact
Caroube brute		V : 75 ml C <sub>0</sub> : 10 ppm m = 0.25 g t = 180 mn T(°C) : 19 ± 3 pH : 1 à 11 Agitation : 100-1000 tr/mn				V : 300 ml
Caroube carbonisée						C <sub>0</sub> : 10 ppm
Charbon actif						T(°C) : 19 ± 3 Agitation : 500tr/mn

Un échantillon de 5ml est prélevé de la solution puis centrifugé durant 10 mn. Si la centrifugation ne donne pas une solution limpide, une filtration sera nécessaire. Ensuite, nous mesurons l'absorbance de la solution du MV2B après un temps de 03h par un spectrophotomètre UV-Visible. Les différentes étapes de la manipulation sont résumées dans la figure II.1.

**Figure II.1 :** Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation du MV2B sur la caroube.

Le rendement d'adsorption  $R_t$  du MV2B (élimination du MV2B) à un instant  $t$ , a été calculé en utilisant la relation suivante [52] :

$$R_t(\%) = 100 \times (A_0 - A_t)/A_0 = 100 \times (C_0 - C_t)/C_0 \quad (\text{II.5})$$

Où :

$A_0$  et  $C_0$  (mg/l) sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à  $t = 0$  mn.  
 $A_t$  et  $C_t$  (mg/l) sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à l'instant  $t$ .

La quantité adsorbée  $Q_t$  (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant) du MV2B à un instant  $t$  a été exprimée par [52] :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (\text{II.6})$$

Où :

$V$  (L) : le volume de la solution du MV2B utilisé ;  
 $m$  (g) : la masse de l'adsorbant.

### II-6.La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du colorant par le matériau utilisé permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption de ce matériau vis-à-vis du polluant [58]. Pour ce faire, nous avons préparé des échantillons (150ml). Les conditions opératoires utilisées sont celles qui ont donné de meilleures adsorptions dans l'étude des effets de certains paramètres. La cinétique d'adsorption a été faite à plusieurs concentrations de la solution du MV2B (de 5 à 80 mg/l) à différentes températures (10, 20 et 30°C). Dans cette étude nous avons suivi, en fonction du temps et à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible, l'évolution de la décoloration du polluant sur l'adsorbant choisis. La durée de mise en contact a été fixée entre 3 et 4 heures (figure II.5).



*Photo II-4* : la cinétique d'adsorption avec les différentes concentrations à des températures variables.



# Chapitre III

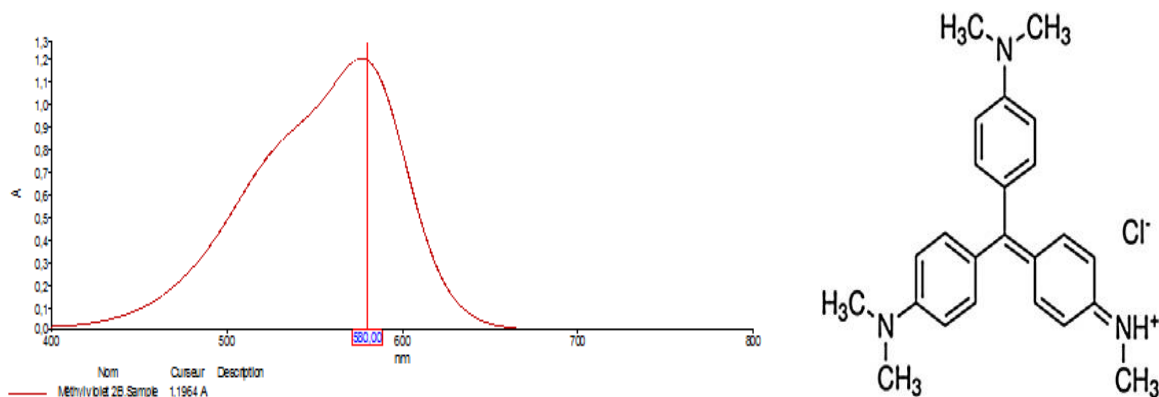
## Résultats et discussion

*« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin »*

*Erwin Chargaff*

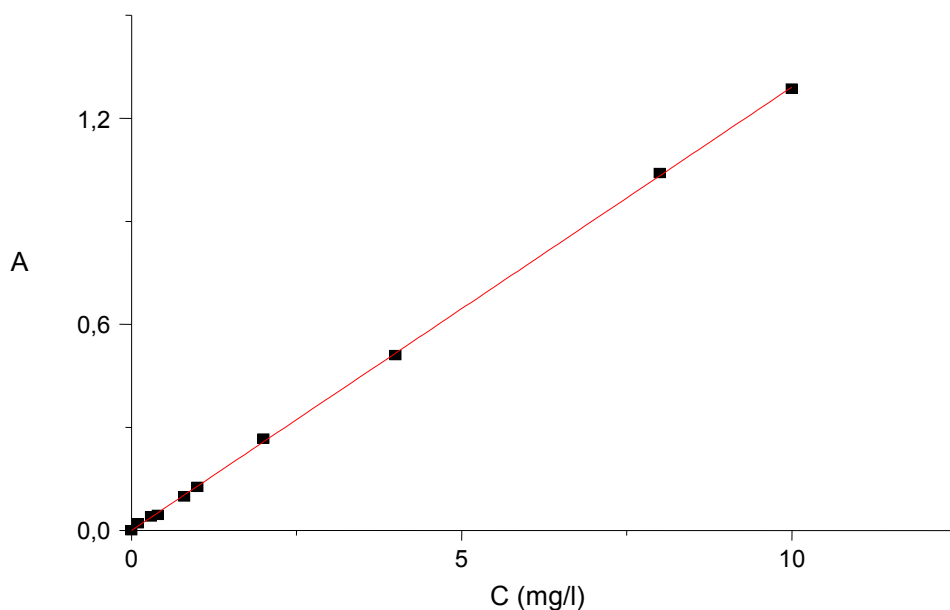
### III-1. Résultats d'analyse du colorant étudié

Comme il a été mentionné dans la partie méthodologie, l'analyse du colorant étudié le méthyle violet a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible. Nous constatons qu'à une longueur d'onde de 580 nm, le colorant présente une absorbance maximale (figure III.1).



La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées de ce colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre (figure III.2) une bonne linéarité. La loi de Beer-Lambert est respectée ainsi.

$$Y=0.1291x-0.0001 \quad R^2=0.9998$$



### III-2. Caractérisation du matériau utilisé

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption ou autres.

#### III-2-1. Détermination du pH

D'après les résultats du pH présentés dans le tableau (III.1), nous constatons que le matériau brut est de nature neutre car la valeur obtenue est très proche de celle de l'eau distillée utilisée (pH=6.80). Le pH du matériau carbonisé est un peu élevé, ceci peut être expliqué par le fait que la dégradation des fruits du caroubier lors de la carbonisation mène à des produits de nature basique. Pour le charbon actif, son pH est très proche de celle de l'eau distillée suite aux lavages effectués en fin d'activation [59].

### III-2-2.Détermination de la masse volumique apparente

La diminution de densités constatée entre la caroube brute et celle carbonisée est due à la formation d'un pourcentage assez important de carbones graphites ce qui a rendu le charbon moins dense après carbonisation (tableau III.1). Par contre le charbon actif commercial est plus dense suite probablement à l'apparition des fonctions lors de l'activation par l'acide nitrique [55].

**Tableau III.1 :** Quelques caractéristiques du charbon préparé à base des fruits du caroubier: pH et masse volumique apparente "  $\rho$  ".

Paramètres	pH	$\rho$ (g/ml)	T (°C)
Caroube brute	6.59	1.714	20
Caroube carbonisée	8.09	1.009	20
Charbon actif	6.68	1.021	20

### III-2-3.La teneur en humidité

Ce paramètre rend compte de l'eau physiquement liée au matériau brut. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 et 5 % en masse. Cette étude nous a montré que la masse s'est stabilisée au bout de 20 mn, les résultats sont mentionnés dans le tableau (III.2). Le taux d'humidité atteint la valeur maximale, cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à 100 °C [59].

### III-2-4.Le taux de cendre

Cette étude nous a montré qu'après 30 mn de la combustion, il ne reste plus de la matière organique, donc on est arrivé à une combustion totale du matériau brut (tableau III.2).

**Tableau III.2:** Les taux d'humidité et de cendre du matériau brut en fonction du temps.

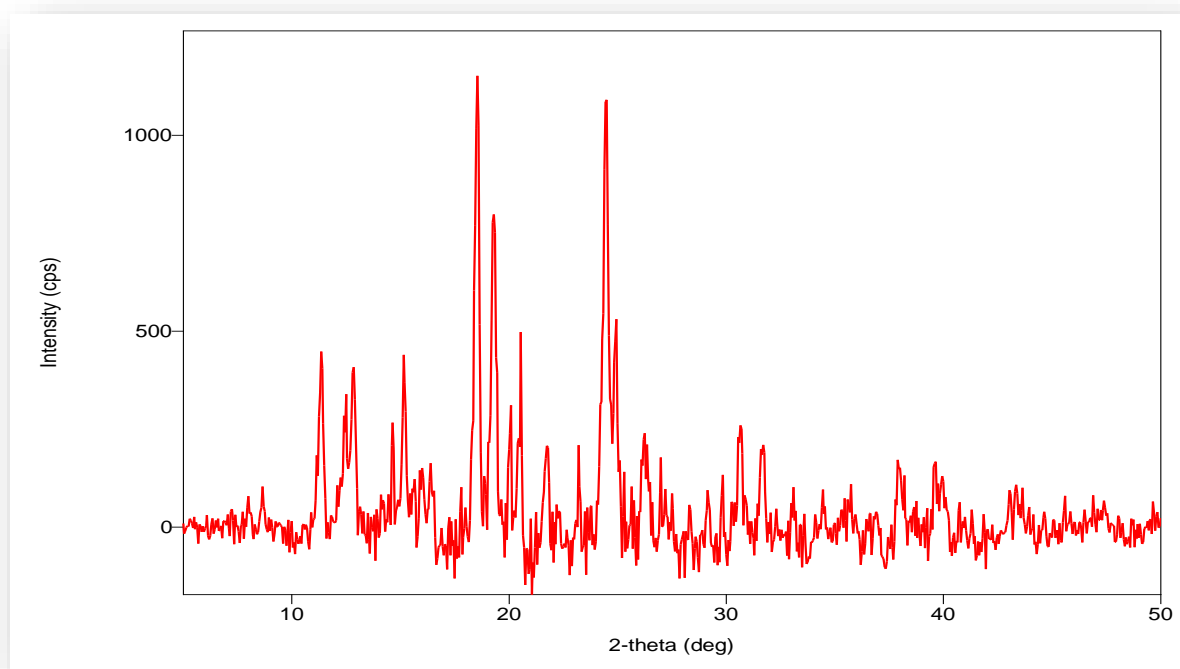
Temps (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	
<b>m<sub>f</sub> (g)</b>	1	0.97	0.97	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	<b>H=5%*</b>
<b>m<sub>f</sub> (g)</b>	1	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	<b>C=2%**</b>

\*calculé par l'équation (II.2)

\*\*calculé par l'équation (II.3)

### III-2-5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X du matériau brut sont représentés dans la figure III.3

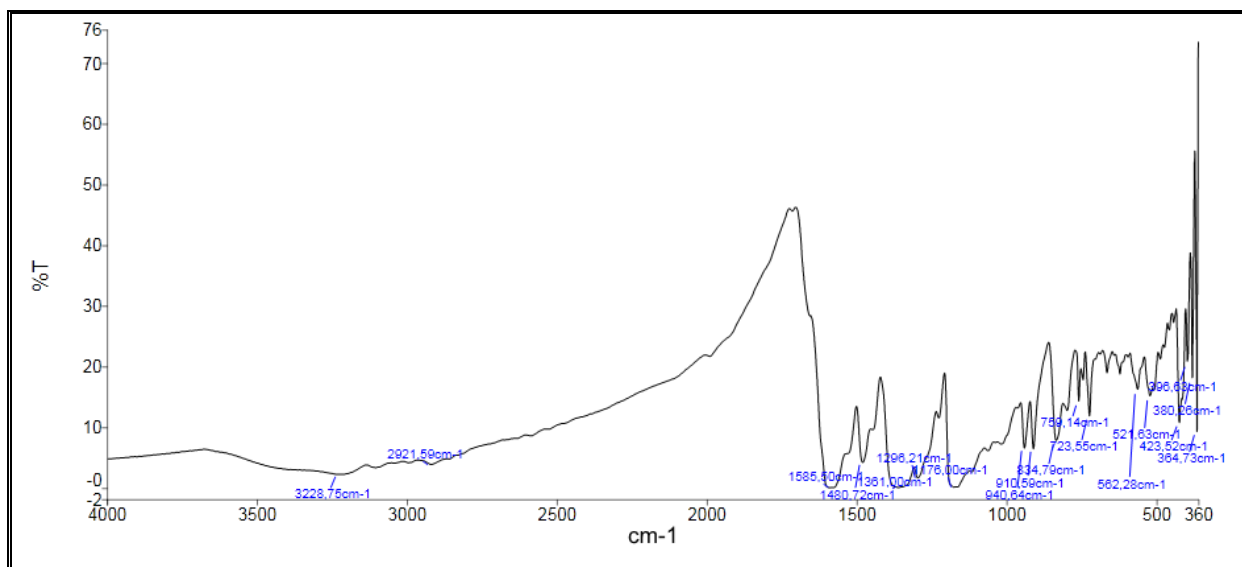


**Figure III.3** : Diagramme de diffraction des rayons X de la caroube brute.

La figure III-3 montre en général une structure amorphe du matériau et aussi une certaine cristallinité de l'échantillon (présence de pics dans le domaine allant de 10 à 30°). Le diagramme de diffraction présente un pic intense à 18,55° qui peut être attribué à la présence de la cellulose native.

### III-2-6. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'analyse par infrarouge du MV2B et des différents adsorbants sont représentés ci-dessous :



*Figure III-4* : Spectre IR du colorant étudié.

Les bandes principales de ce spectre sont montrés dans le tableau III.3

*Tableau III.3* : Principales bandes du spectre infrarouge du MV2B [60].

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3228	Vibration d'élongation de la liaison N-H
2921	Vibrations d'élongation des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub>
1585	Vibration d'élongation de la liaison C=C
1361	Vibration d'élongation de la liaison C-N
1176	Vibration de déformation des liaisons C-H dans le groupement CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub>
521	Vibration d'élongation de la liaison C-C

Le spectre obtenu de la caroube brute (figure III.5) avant adsorption est comparé à celui de la caroube après adsorption du MV2B.

Les bandes principales de ces spectres sont mentionnés dans le tableau III.4.

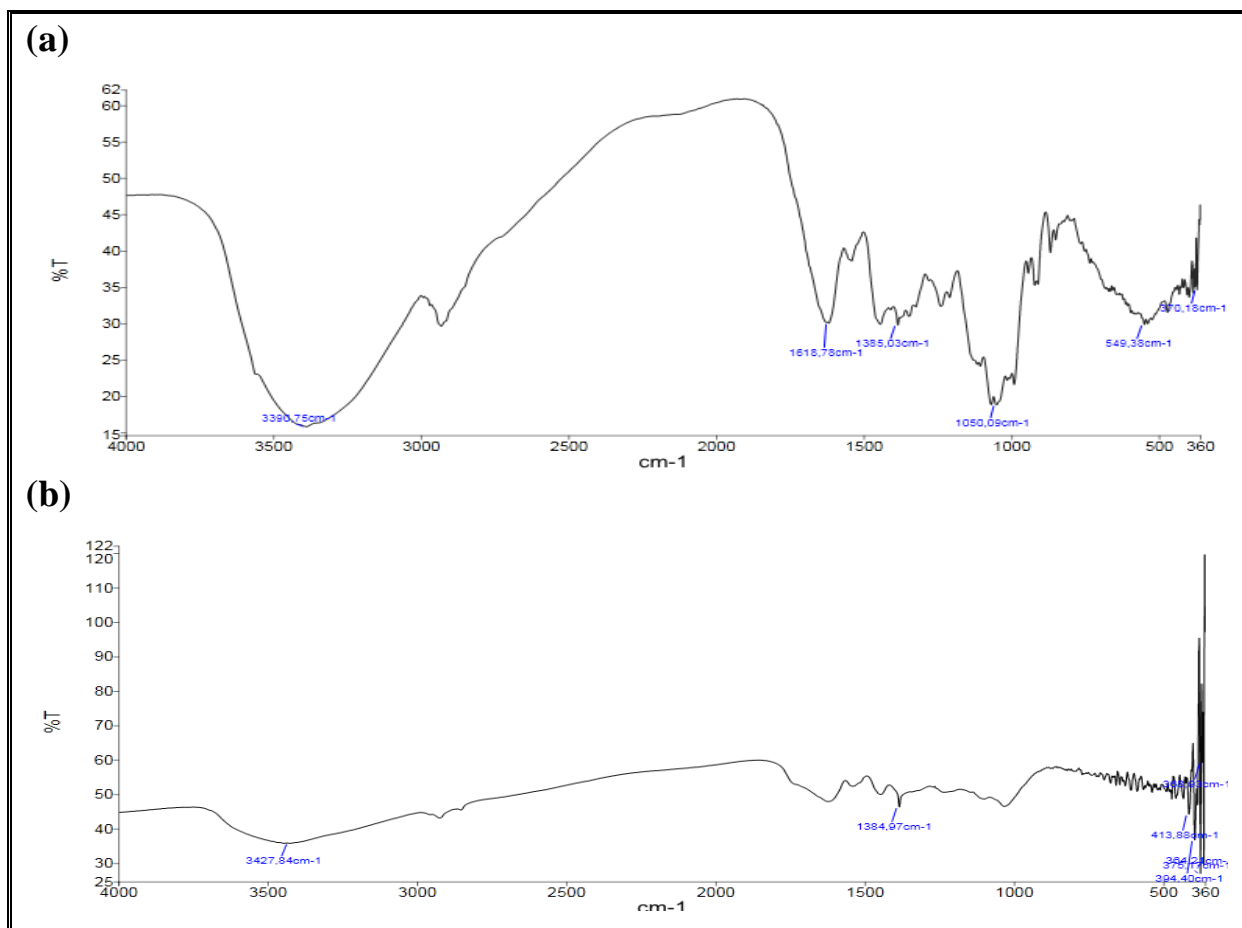


Figure III.5 : Spectre IR de la caroube brute avant(a), et après(b) adsorption du colorant.

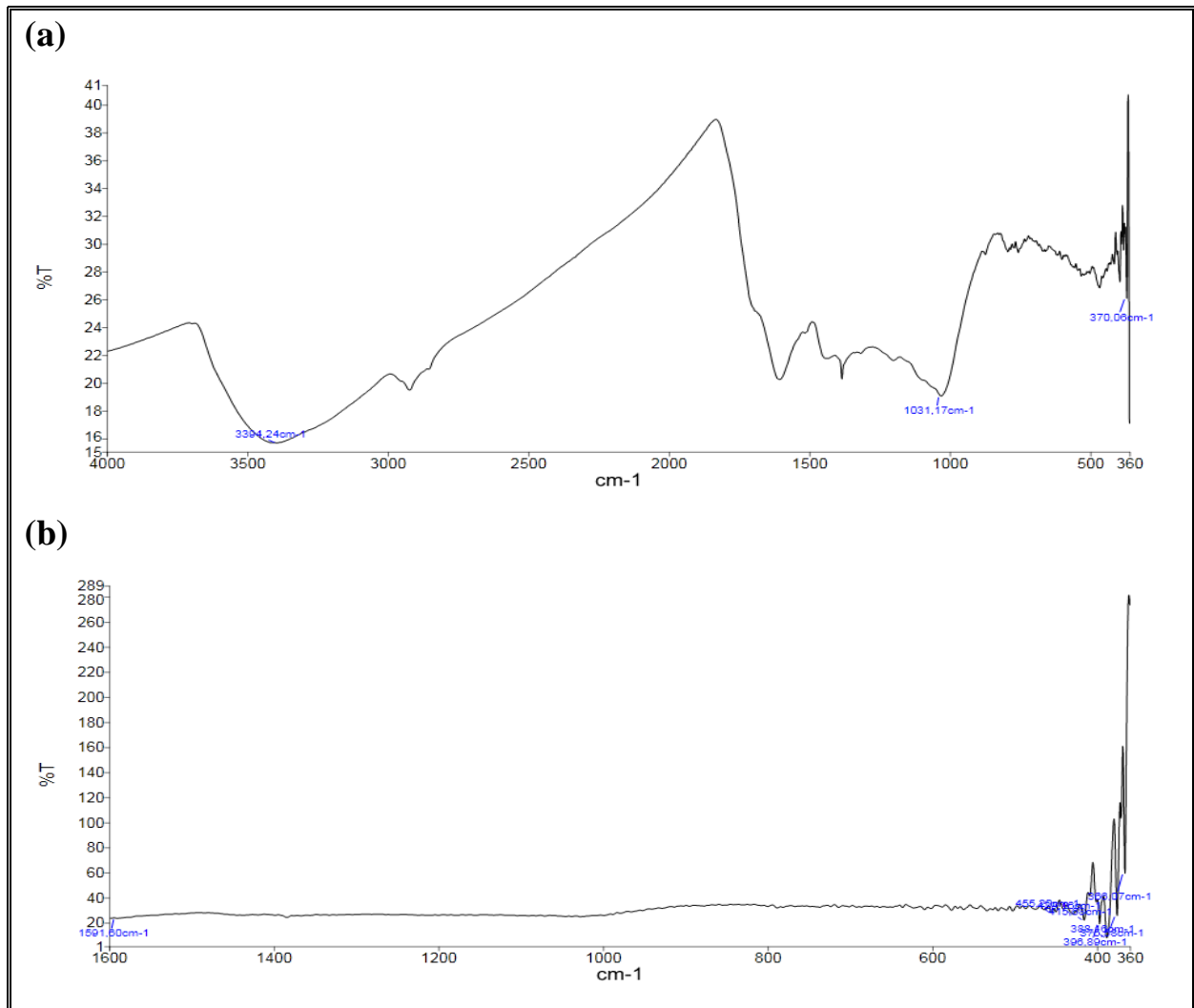
Tableau III.4 : Principales bandes des spectres IR de l'adsorbant avant et après adsorption et du MV2B.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Caroube brute avant adsorption	Caroube brute après adsorption	
3390	-	Vibration d'élongation de la liaison O-H
-	3427	Vibration d'élongation de la liaison N-H (amide)
1618	-	Vibration d'élongation de la liaison C=C
1385	1384	Vibration de déformation de la liaison C-H de groupement CH <sub>3</sub>
1050	-	Vibration d'élongation de la liaison C-O



La disparition de la bande de la liaison O-H et l'apparition de celle de la liaison N-H (amide) indique la formation de la liaison N-O entre le polluant et le groupement O-H qui contribue considérablement la charge de la surface de l'adsorbant. Donc sa confirme l'adsorption du MV2B par la caroube brute.

L'analyse des spectres IR (figure III.6) de la caroube carbonisée avant et après adsorption du polluant montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels (tableau III.5).

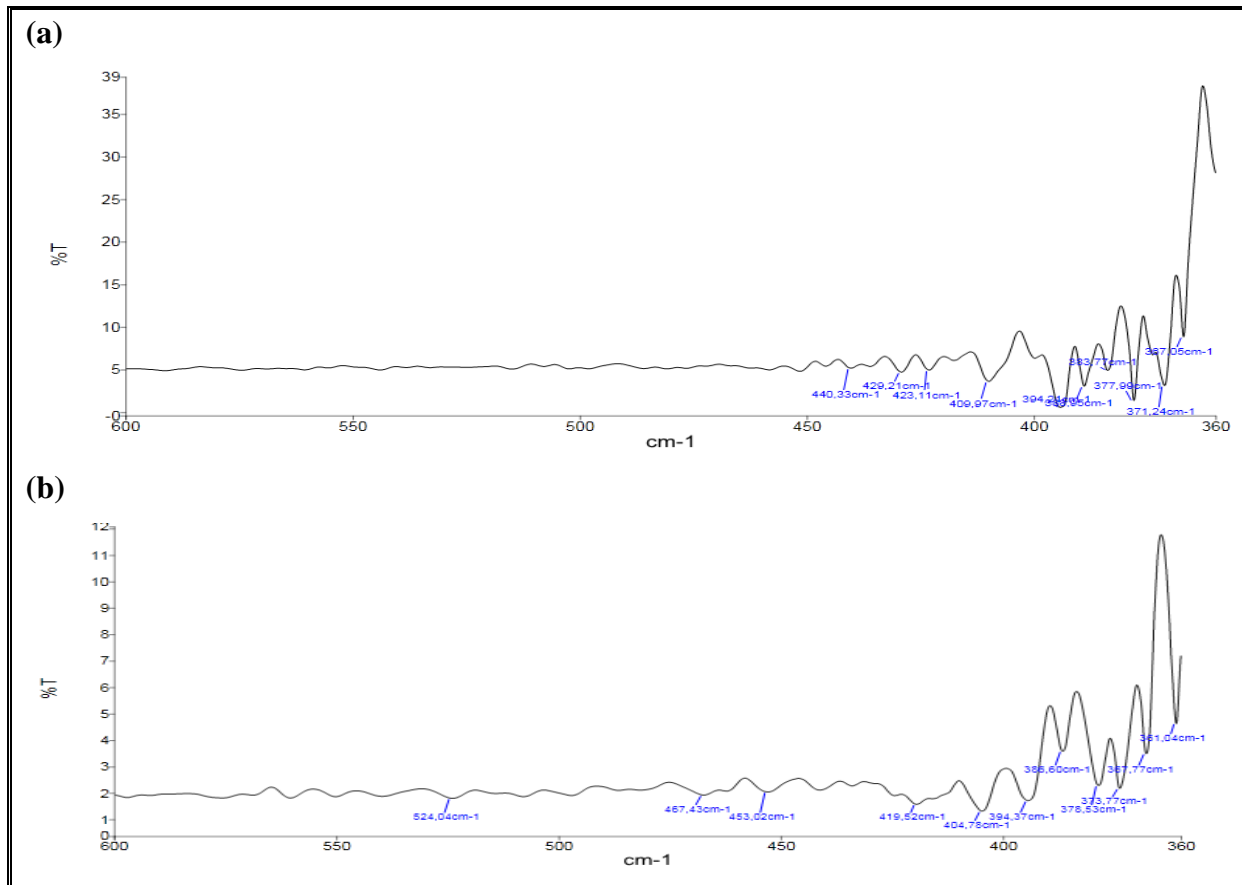


**Figure III-6 :** Spectre IR de la caroube carbonisée avant(a), et après(b) adsorption du MV2B.

**Tableau III.5 :** Attribution des modes de vibration d'adsorbant utilisé.

Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Caroube carbonisée avant adsorption	Caroube carbonisée après adsorption	
3394	-	Vibration d'élongation de la liaison O-H
2900	-	Vibration d'élongation de la liaison C-H de groupement CH <sub>3</sub>
1600	1591	Vibration d'élongation de la liaison C=C
1450	-	Vibration de déformation de la liaison C-H de groupement CH <sub>3</sub>
1031	-	Vibration d'élongation de la liaison C-O

Le spectre obtenu du charbon actif (figure III.7) avant adsorption est comparé à celui du même adsorbant après adsorption du polluant.

**Figure III.7:** Spectre IR du charbon actif commercial avant(a), et après(b) adsorption.

La disparition de différentes bandes de l'adsorbant utilisé (la caroube carbonisée) après adsorption du polluant. Aucune apparition des bandes correspondantes au MV2B après son adsorption par le matériau carbonisé et le charbon actif, ceci peut être expliqué que notre polluant est emprisonné à l'intérieur des pores de ces deux adsorbants, donc aucune interaction ne peut se passer entre la lumière incidente et les molécules du colorant. C'est la raison pour laquelle les bandes correspondantes aux différentes liaisons de celui-ci n'apparaissent pas dans le spectre IR.

### **III-3. Recherche des conditions optimales de l'adsorption**

#### **III-3-1. Effet de la granulométrie**

Le tableau III.6 donne la variation en pourcentage des refus de la caroube en fonction de leurs diamètres.

Le support étudié est de granulométrie variée, ce qui lui donne l'aptitude à l'adsorption du polluant.

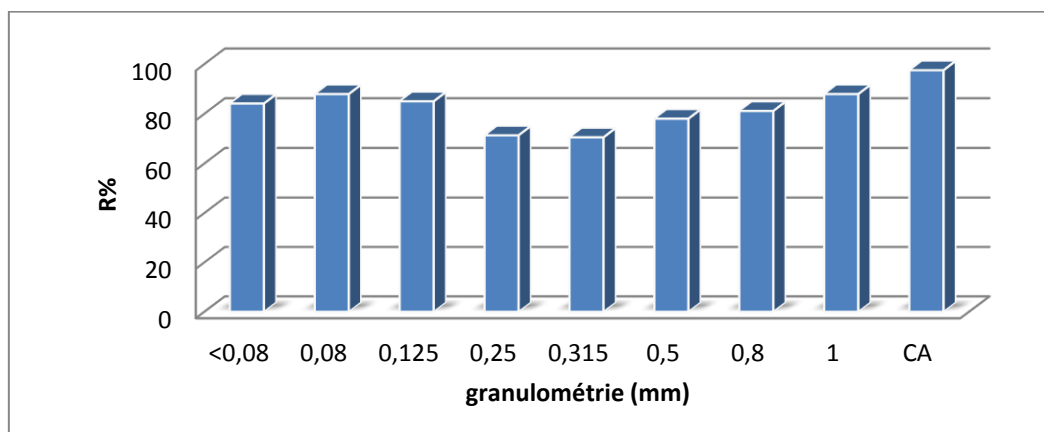
Il a été montré par Kannan et Sundaram [61] et Pável et coll. [62] que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbantes. Les résultats illustrés par la figure III.8 révèlent que les différentes granulométries de la caroube brute présentent une bonne adsorption du polluant, par exemple, les deux fractions 1 et 0.08 mm donnent le meilleur rendement d'adsorption 87.91%, et pour le diamètre des grains 0.125 mm et inférieur à 0.08 mm donnent respectivement 85.04% et 84.13%.

**Tableau III.6:** Le pourcentage en masse de caroube brute en fonction de taille des grains.

La taille des grains (mm)	La quantité de tamisât (Kg)	Q (% en masse) ***
1	0.076	2.09
0.8	0.096	2.64
0.5	0.484	13.31
0.315	0.896	24.64
0.250	0.080	2.20
0.125	1.31	36.02
0.08	0.534	14.63
<0.08	0.160	4.40

\*\*\*Calculé par l'équation II.1.

Dans la suite de notre étude, nous utilisons comme adsorbant le mélange des 03 fractions ayant pour diamètres: <0.08, 0.08 et 0.125 mm (diamètre  $\leq$  0125 mm).



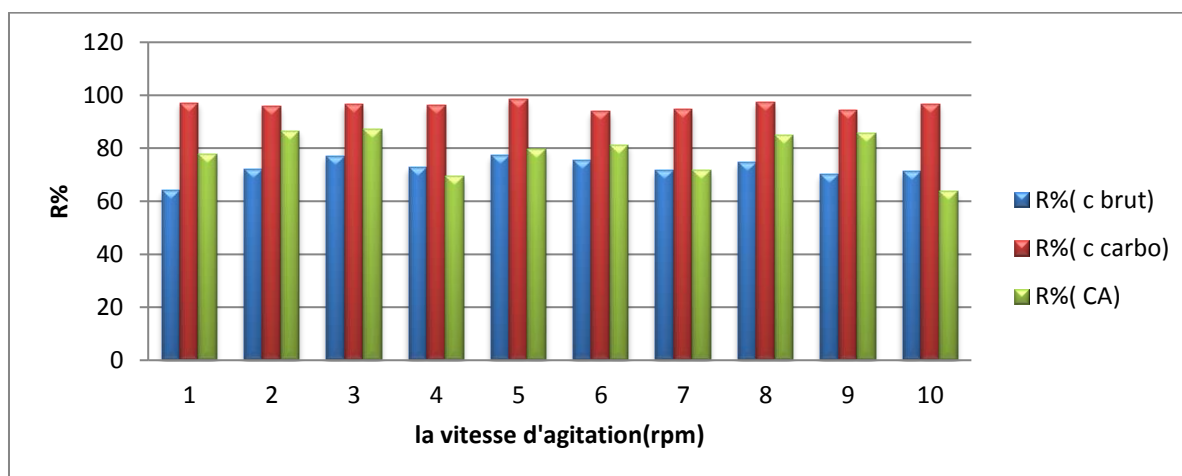
**Figure III.8:** Influence de la granulométrie sur l'adsorption du MV2B par la caroube brute.

### III-3-2.Effet de la vitesse d'agitation

Etant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, les résultats sont donnés sur la figure III.9 où il a été constaté que pour les matériaux issus de la caroube, la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse optimale égale à 500 tr/min, et 300tr/mn pour le CA.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion du polluant vers le support est assurée, contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion

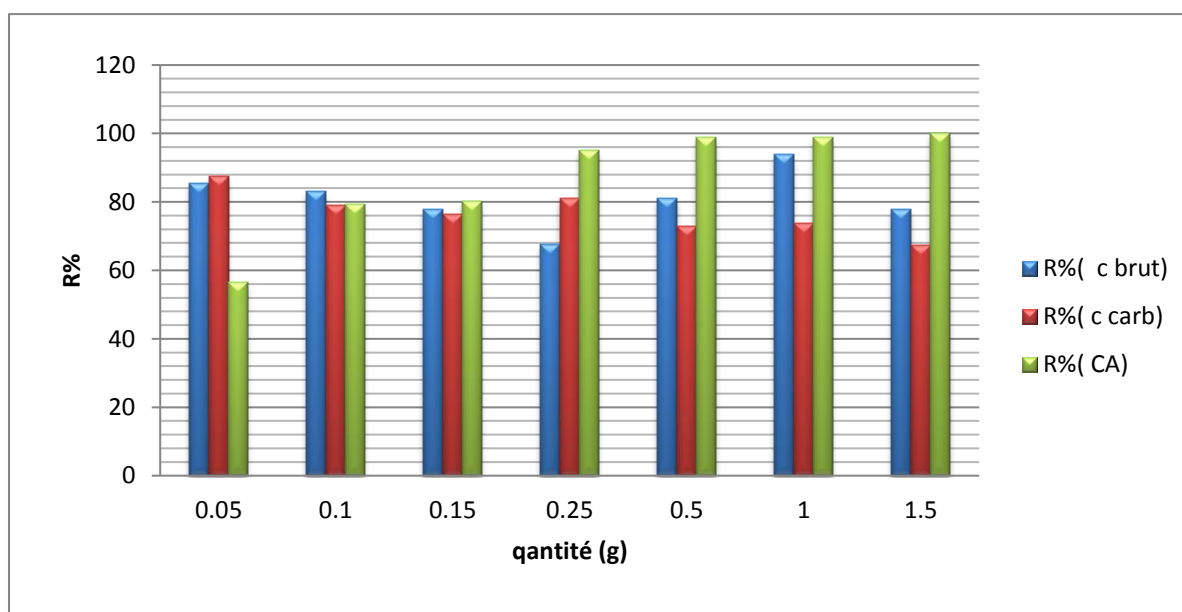
est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible. Dans le cas des vitesses d'agitation très élevées, les particules du support vont s'agglomérer et les cations de colorant ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface [59].



*Figure III.9* : L'effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.

### III-3-3. Effet de la dose d'adsorbant

Pour examiner l'effet de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du MV2B, nous faisons varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constante la concentration du colorant dans la solution (10 mg/L) ainsi que les autres paramètres. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure III.10.



*Figure III.10* : L'effet de la masse de trois adsorbants sur le rendement d'adsorption du polluant.

Comme nous pouvons le constater, d'une façon générale, le rendement d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé. En effet, une masse

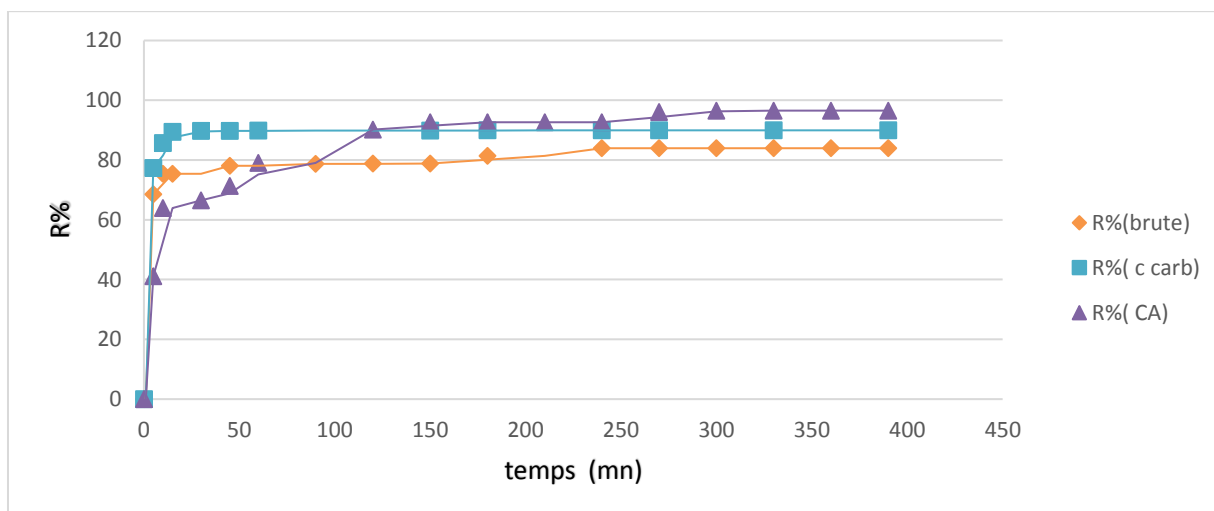
de 1g de la caroube brute donne un rendement d'adsorption du colorant de 93.93 %, et 1.5 g de charbon actif commercial permet une adsorption totale de ce polluant.

L'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre de sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [63].

Et ce qui concerne la caroube carbonisée, une faible quantité de 0.05g suffit pour avoir un meilleur rendement d'élimination. En effet, l'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [64].

### III-3-4.Effet du temps de contact

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. La figure III.11 illustre les variations du rendement d'élimination du polluant pour les trois adsorbants. Chaque courbes met en évidence deux parties distinctes : la première partie consiste en une adsorption rapide, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène est constaté pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption [65].



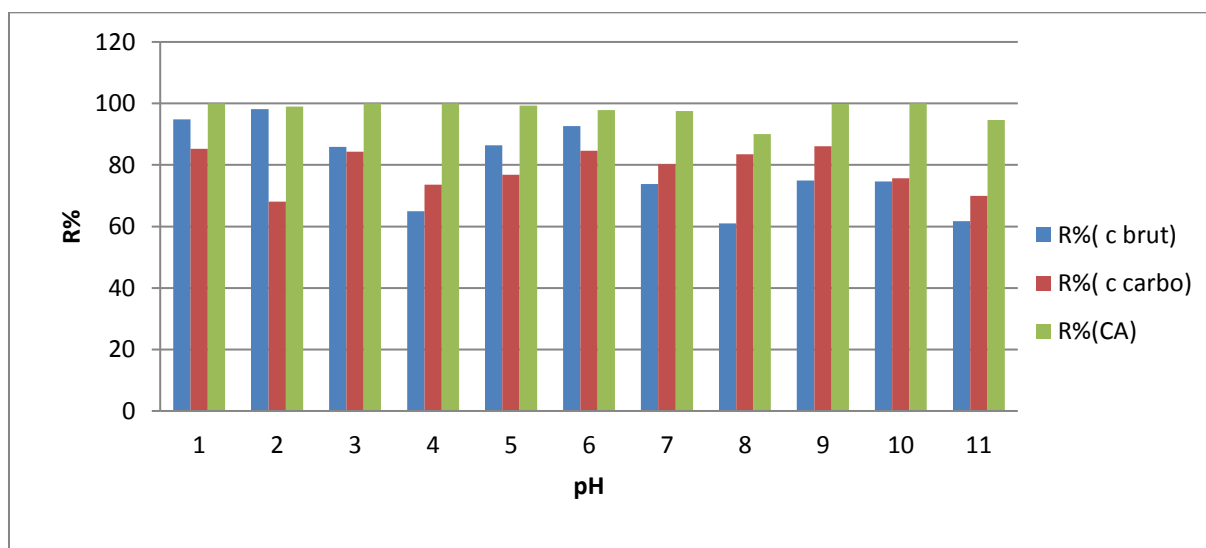
**Figure III.11 :** Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation.

Nous considérons que l'adsorption du MV2B sur la caroube carbonisée est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre de 15 min. Au-delà, le rendement

d'adsorption reste pratiquement constant. Pour la caroube brute, le temps d'équilibre est constaté à 50 mn, et ce qui concerne le troisième adsorbant qui est le charbon actif commercial, le temps d'équilibre est estimé à 150 mn du début de la réaction.

### III-3-5.Effet du pH

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du MV2B, a été étudié sur une large gamme de pH de 1 à 11. Les résultats montrent (figure III.12) que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité de rétention est décelée. Le pH est ajusté à la valeur désirée par l'addition de l'acide chlorhydrique ou de la soude.



**Figure III.12** : Influence du pH sur l'adsorption du colorant par les trois adsorbants.

D'après les résultats consignés dans la figure ci dessus, nous constatons que le taux d'élimination du colorant sur la caroube brute est beaucoup plus important aux pH acide (2.18), c'est du à la formation de l'espèce  $MV-H^+$ , ce qui favorise une attraction entre la charge positive de cette espèce et la charge négative de la surface de la caroube brute [66].

A un pH basique, un rendement d'adsorption de 86.1% est atteint pour la caroube carbonisée et ceci à un pH égale à 9.05, pour le charbon actif, nous notons une adsorption complète (100% de rendement) à pH 10.47. La surface de ces deux adsorbants est chargée négativement et les molécules du colorant en solution sont chargées positivement [67]. Ce comportement similaire a été observé par différents auteurs en utilisant différents adsorbants [68,69-71].

Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui diminue l'interaction des ions du méthyle violet (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la

surface[68]. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de l'adsorption.

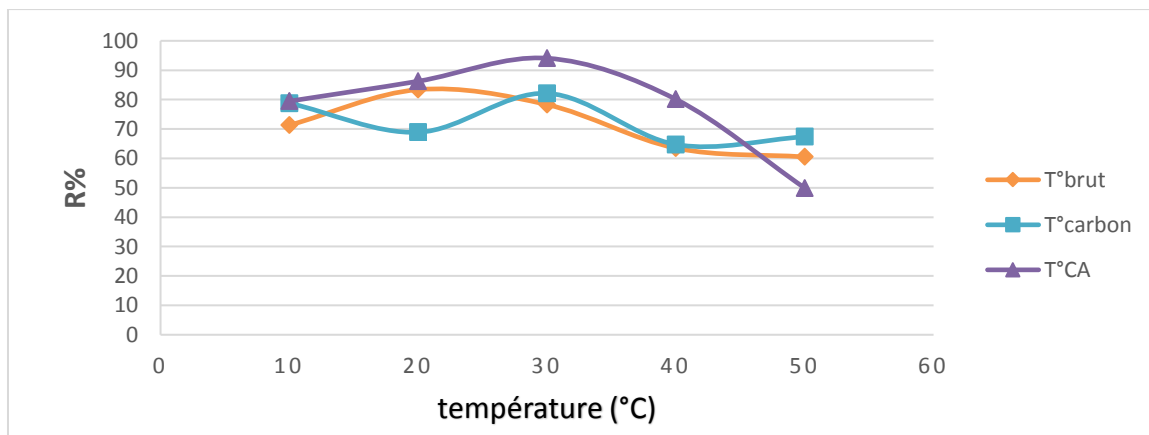
Nous déduisons donc que la capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant [65].

### III-3-6.Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 10°C et 50°C).

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par une augmentation de la température jusqu'à 30°C pour les trois adsorbants (figure III.13). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des ions du colorant et par conséquent leur diffusion vers la surface d'adsorbant. En revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption [72].

Ces résultats sont conformes à ceux donnés par la littérature [73].



**Figure III.13** :L'influence de la température sur le rendement d'adsorption du polluant.

### Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que pour certains cas, le pouvoir adsorbant des matériaux issus de la caroube (brute et carbonisée) vis-à-vis le MV2B est similaire, voir même supérieur à celui du charbon actif.

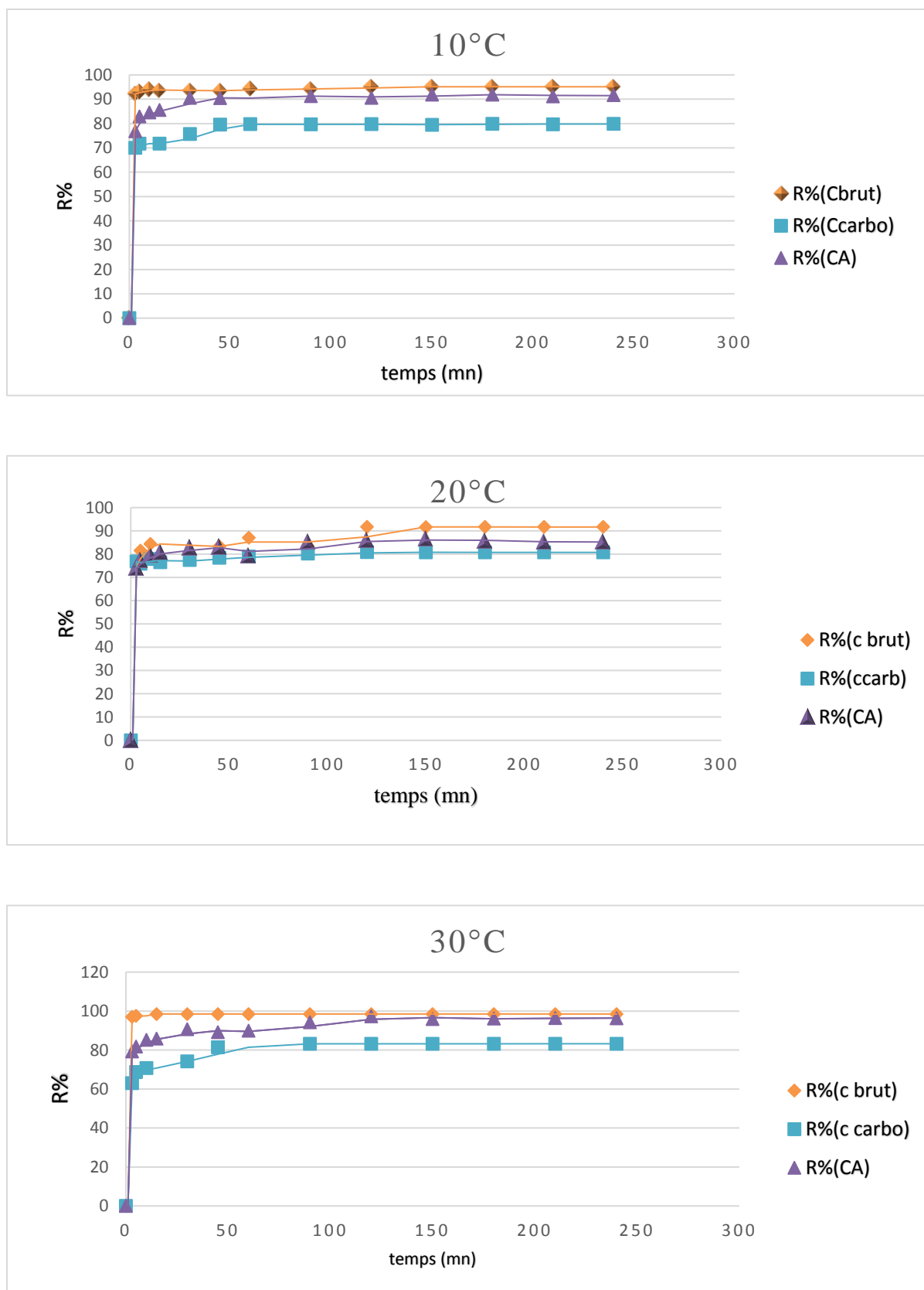
Pour chaque adsorbant, les valeurs des paramètres qui ont donné les meilleurs rendements d'adsorption du MV2B, sont retenues pour faire l'étude sur la cinétique de rétention et les isothermes d'adsorption, ces paramètres sont :



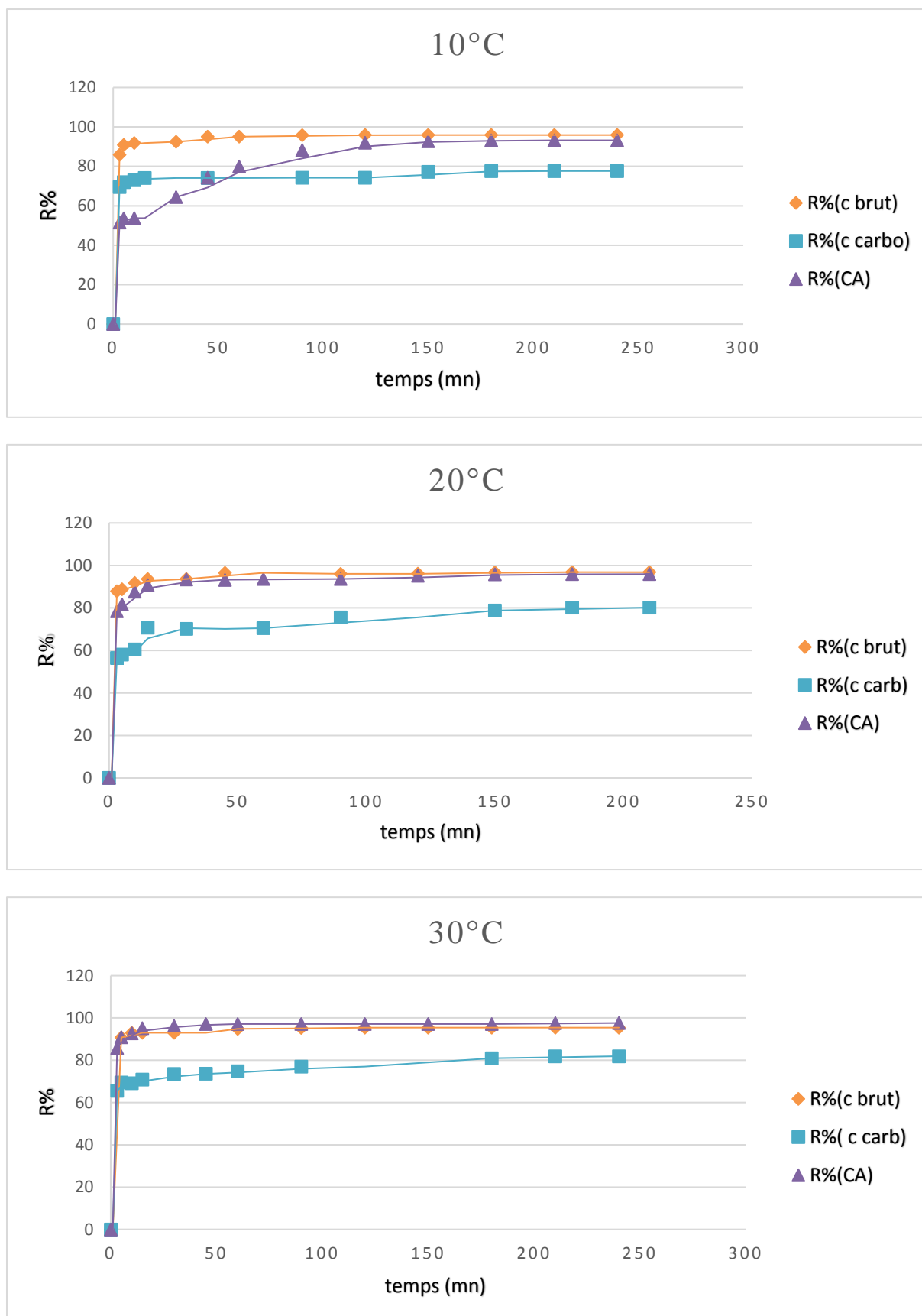
• Une quantité de 1 g de caroube brute et un pH de 2.18 présentent les meilleurs rendements d'élimination de colorant. Pour l'adsorbant carbonisé, nous avons choisi une masse de 0.05g avec un pH de 9.05, en ce qui concerne le charbon actif, le bon rendement d'adsorption est estimé à un pH de 10.47 et une dose de 1.5 g. Pour les trois supports , nous avons trouvé que les températures 10, 20, 30°C et une vitesse d'agitation de 500 tr/mn présentent une bonne adsorption de MV2B.

#### **III-4.Etude de la cinétique de rétention**

La cinétique d'adsorption de notre polluant est effectuée à des températures variables et à différentes concentrations des solutions colorées. Les résultats sont mentionnés sur les figures III. 14 à III.19.



**Figure III.14 :** La cinétique d'adsorption du colorant en solution à 5 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.



**Figure III.15 :** La cinétique d’adsorption du colorant en solution à 10 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

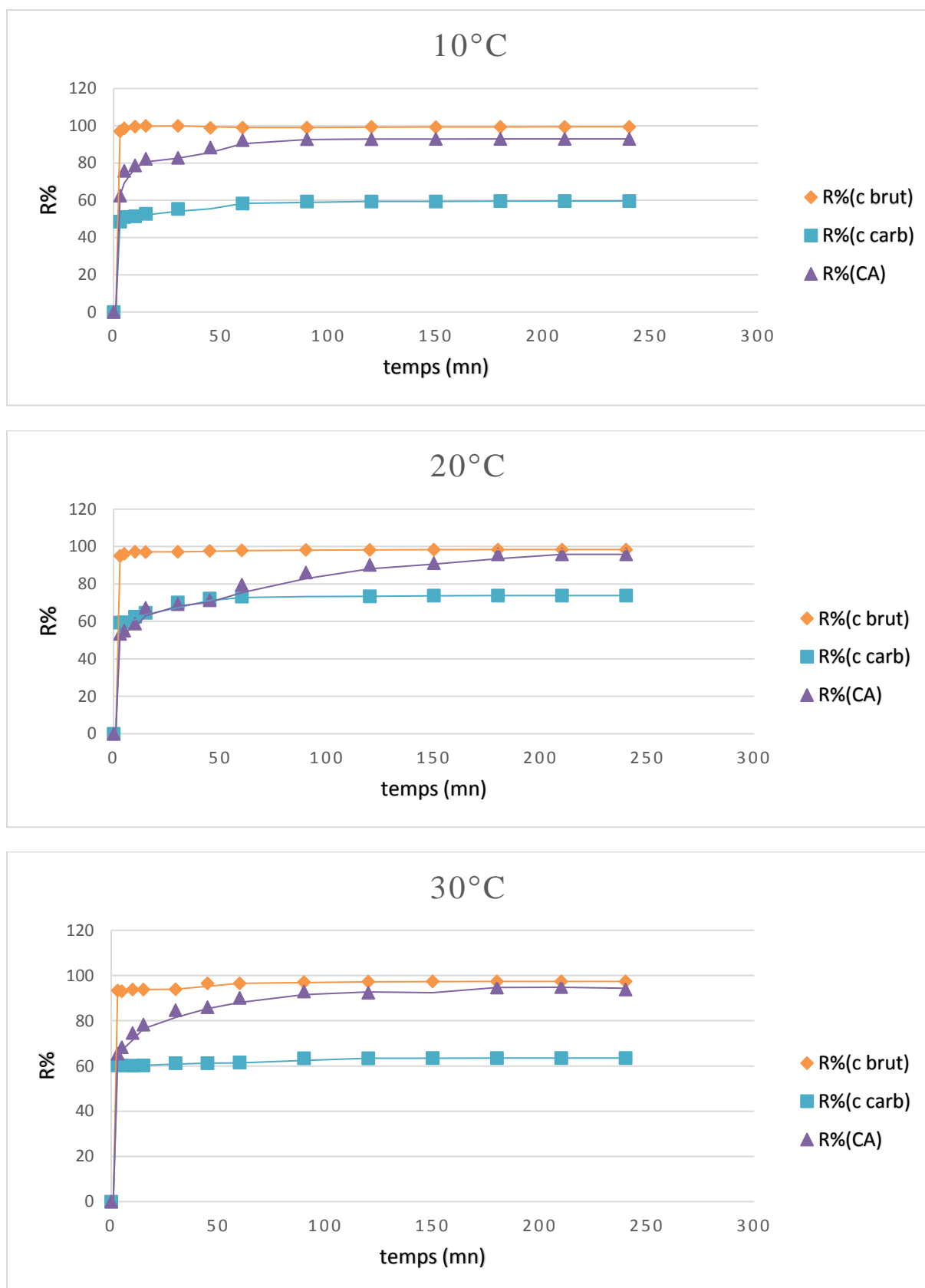
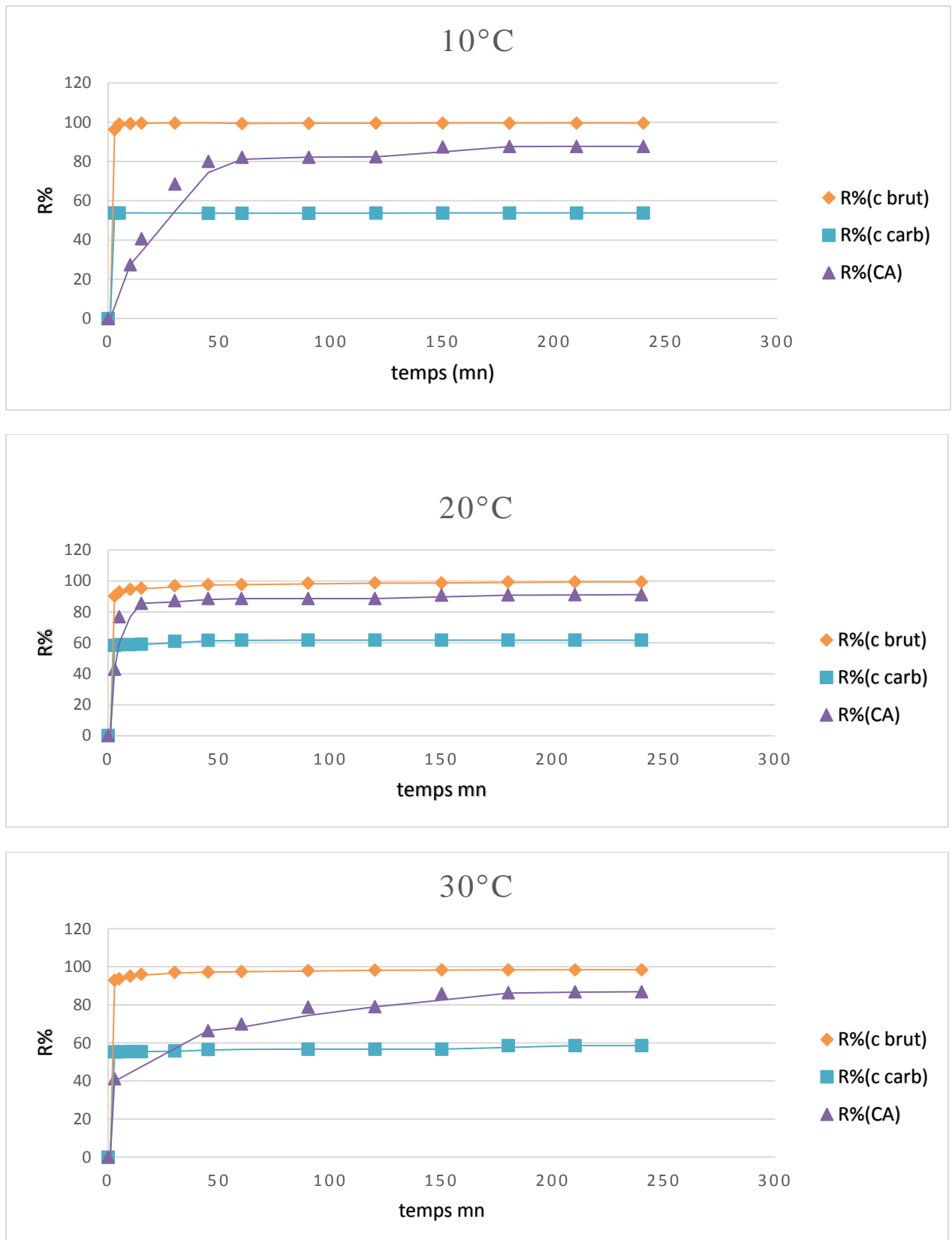
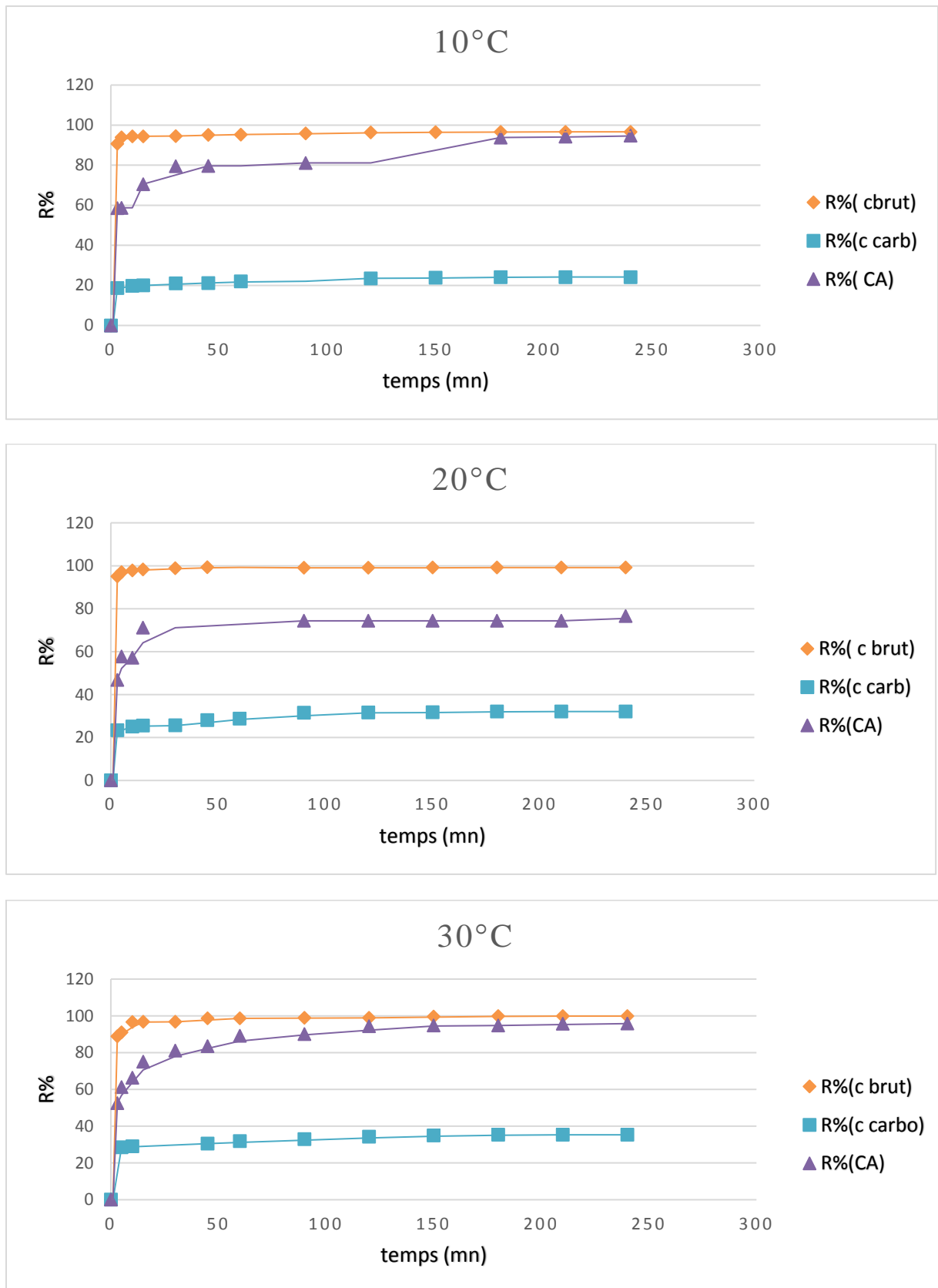


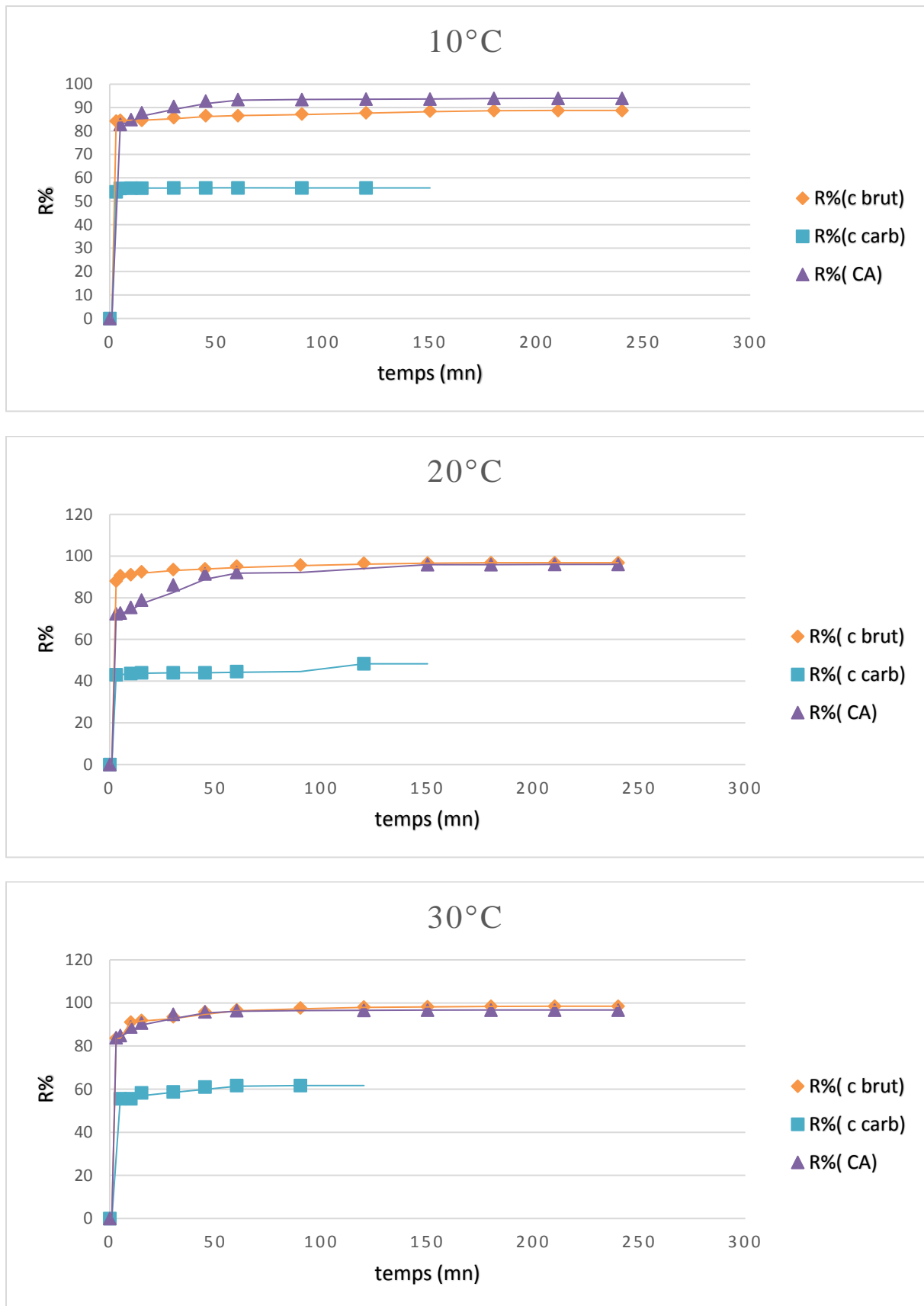
Figure III.16 : La cinétique d'adsorption du colorant e solution à 20 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.



**Figure III.17 :** La cinétique d'adsorption du colorant en solution à 40 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.



**Figure III.18 :** La cinétique d’adsorption du colorant en solution à 60 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.



**Figure III.19 :** La cinétique d’adsorption du colorant en solution à 80 mg/l, pour les trois adsorbants à des températures variables.

Nous remarquons que quelque soit la concentration, le rendement d'adsorption augmente avec le temps ( $t < t_{eq}$ ). A l'équilibre, le rendement atteint le maximum, puis devient constant. Les meilleurs rendements sont obtenus dans le cas du matériau brut issu de la caroube. Par contre, le matériau carbonisé a donné les plus faibles rendements. Ceci est dû à sa faible masse (0.1 g pour 150 ml de solution) à comparer devant celle du brut (2 g pour 150 ml de solution). La plupart des ces cinétiques sont rapides.

### III-5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention du MV2B et les constantes de vitesse de l'adsorption sur les trois supports utilisés, nous avons adopté deux modèles de cinétique :

#### III-5-1. Le modèle pseudo premier ordre

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés dans le tableau III.7. Ce modèle repose sur le tracé de la droite  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du  $t$  (figures III.20 - III.22)

#### III-5-2. Le modèle pseudo second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g) et la constante du pseudo-second ordre  $k_2$  (g/mg.min) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.23 – III.25.

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 du MV2B par les trois adsorbants qui sont la caroube brute, la caroube carbonisée et le charbon actif, ce modèle représente des bon coefficients de corrélation  $R^2$  proche ou égal à 1, en plus les valeurs de la capacité d'adsorption calculées graphiquement ( $Q_{e,calc}$ ) sont très proches à celles déterminées expérimentalement ( $Q_{e,exp}$ ).



**Tableau III.7 :** Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques

adsorbant	A 10°C									A 20°C						A 30°C						
	C <sub>0</sub> mg /l	Q <sub>eexp</sub> mg/g	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre			Q <sub>eexp</sub> mg/g	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre			Q <sub>eexp</sub> mg/g	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre		
			Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> .g /mg)	R <sup>2</sup>		Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> .g/m g)	R <sup>2</sup>		Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K (min <sup>-1</sup> . g/mg)	R <sup>2</sup>
Caroube brute	5	0.36	0.01	0.008	0.94	0.39	0.795	0.983	0.34	0.06	0.0162	0.884	0.34	1.777	1	0.37	0.25	0.9419	0.897	0.36	141.5	1
	10	0.72	0.06	0.040	0.945	0.72	2.936	1	0.73	0.05	0.0202	0.897	0.73	2.776	1	0.71	0.04	0.0414	0.876	0.71	3.186	1
	20	1.49	0.01	0.012	0.359	1.49	6.712	1	1.48	0.03	0.0255	0.949	1.47	3.492	1	1.46	0.08	0.0353	0.964	1.46	1.680	1
	40	2.99	0.02	0.018	0.367	2.99	5.015	1	2.96	0.20	0.0369	0.907	2.98	0.627	1	2.95	0.14	0.0281	0.985	2.95	0.962	1
	60	4.34	0.12	0.017	0.969	4.35	0.597	1	4.46	0.15	0.0832	0.919	4.46	2.016	1	4.48	0.27	0.0131	0.983	4.49	2.248	1
	80	5.33	0.27	0.013	0.983	5.32	3.705	0.999	5.79	0.42	0.0256	0.968	5.82	0.248	1	5.89	0.77	0.0382	0.983	5.93	0.183	1
Caroube carbonisé	5	5.99	0.78	0.0295	0.887	5.93	0.144	0.997	6.06	0.40	0.0276	0.911	6.07	0.26	1	6.24	2.39	0.0622	0.939	6.29	0.114	0.999
	10	11.66	0.79	0.0037	0.397	11.40	0.120	0.999	12.03	3.74	0.0192	0.997	12.02	0.03	1	12.13	1.95	0.0135	0.937	12.11	0.039	0.998
	20	17.81	3.51	0.0405	0.988	17.98	0.044	0.999	22.05	5.03	0.0497	0.956	22.32	0.03	1	19.03	1.01	0.0103	0.894	19.12	0.072	0.999
	40	32.23	0.02	0.008	0.953	32.25	3.203	1	37.02	3.47	0.0821	0.934	37.03	0.09	1	35.16	1.94	0.0042	0.917	34.60	0.044	0.999
	60	21.16	4.23	0.0205	0.987	19.34	0.075	0.953	28.56	11.17	0.0375	0.915	29.32	0.01	0.99	31.77	7.21	0.0150	0.952	31.84	0.009	0.998
	80	66.86	0.16	0.0937	0.843	66.66	5.62	1	57.98	5.97	0.0045	0.796	57.47	0.01	0.99	74.02	10.52	0.0861	0.982	74.62	0.028	0.999
Charbon actif	5	0.23	0.08	0.1283	0.841	0.229	7.689	1	0.22	0.05	0.0773	0.578	0.217	3.69	0.99	0.24	0.06	0.0355	0.765	0.24	2.264	0.999
	10	0.47	0.33	0.027	0.976	0.48	0.276	0.997	0.48	0.05	0.0202	0.897	0.48	2.06	0.99	0.49	0.05	0.0927	0.946	0.49	0.200	1
	20	0.93	2.53	0.0751	0.928	0.93	0.672	0.999	0.96	0.42	0.0156	0.983	0.97	0.12	0.99	0.95	3.45	0.0308	0.987	0.95	0.383	0.999
	40	1.75	1.82	0.0504	0.983	1.84	0.04	0.994	1.82	1.31	0.0312	0.971	1.83	3.17	0.99	1.73	0.88	0.0166	0.945	1.79	0.06	0.99
	60	2.83	1.11	0.0239	0.994	2.87	0.06	0.997	2.23	1.77	0.1815	0.890	2.24	0.34	0.99	2.84	1.76	0.0417	0.965	2.92	0.07	0.999
	80	3.75	0.51	0.0515	0.979	3.77	0.34	1	3.84	1.09	0.0332	0.997	3.87	8.57	0.99	3.86	0.63	0.0692	0.998	3.88	2.35	1

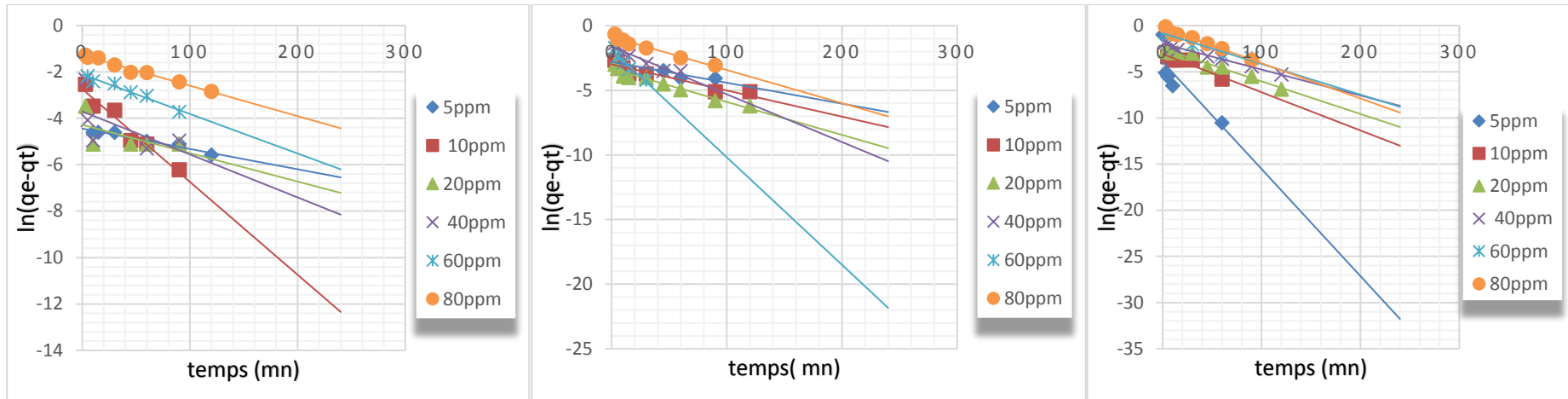


Figure III.20 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur la caroube brute à 10,20,30°C

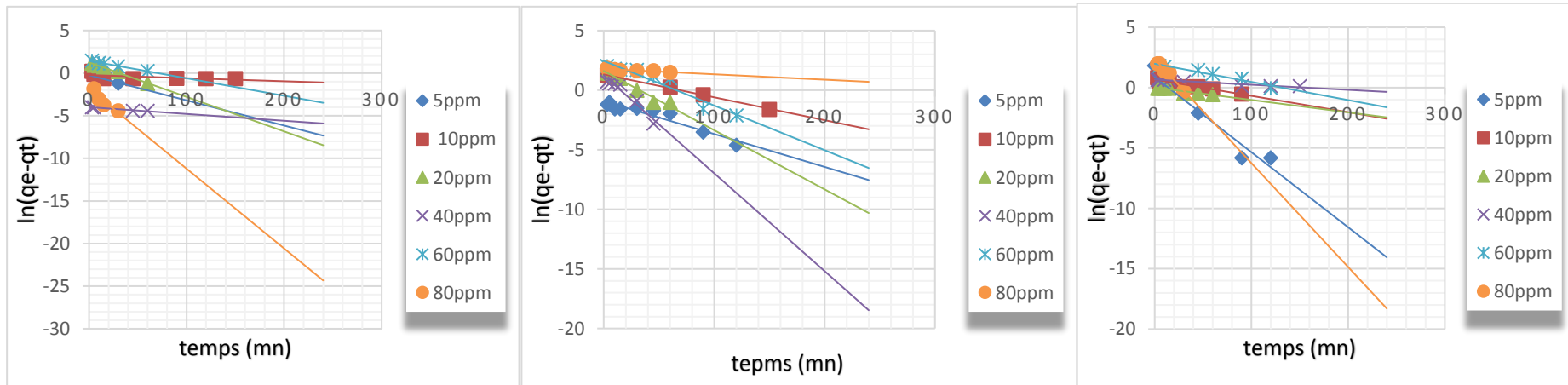
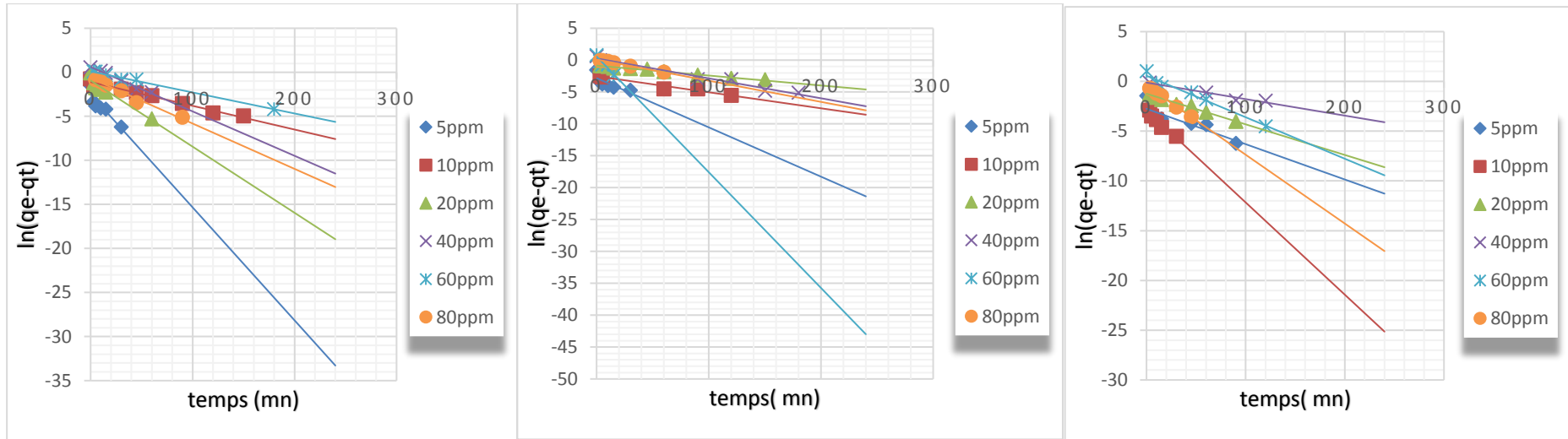
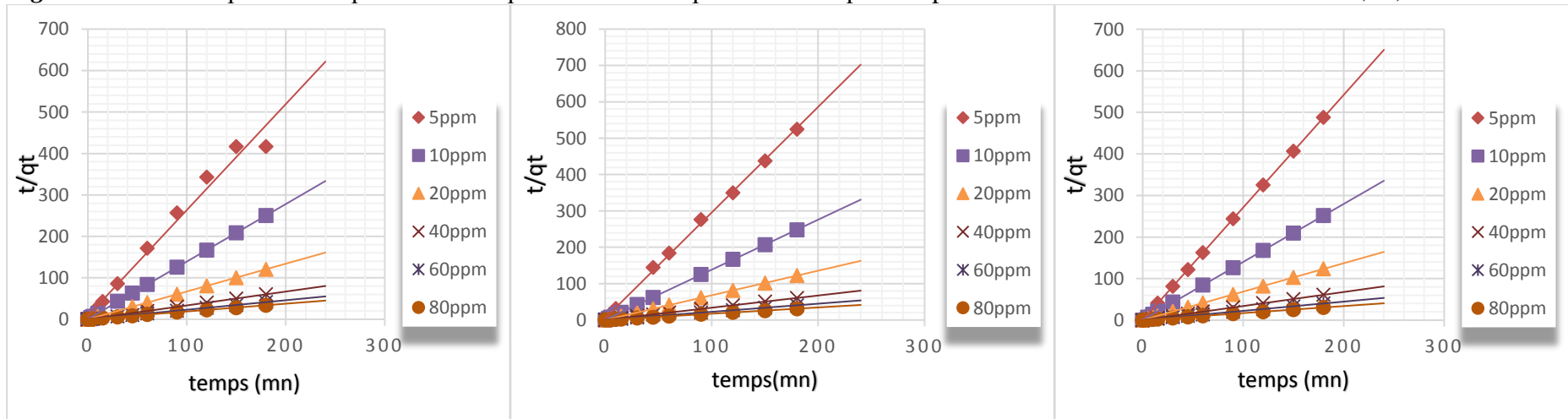


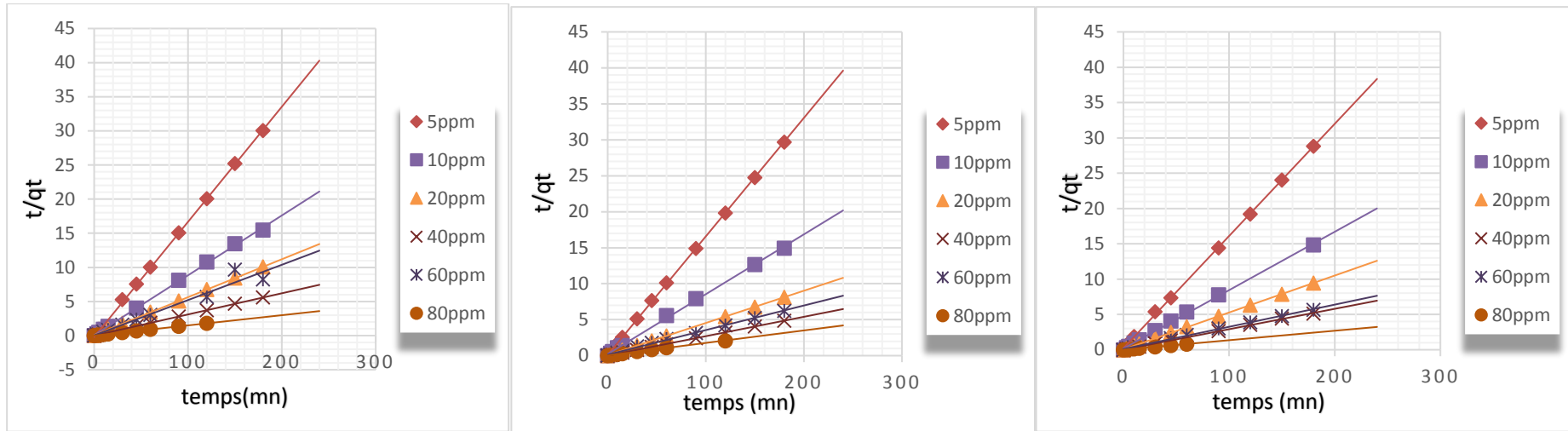
Figure III.21 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur la caroube carbonisée à 10,20,30°C



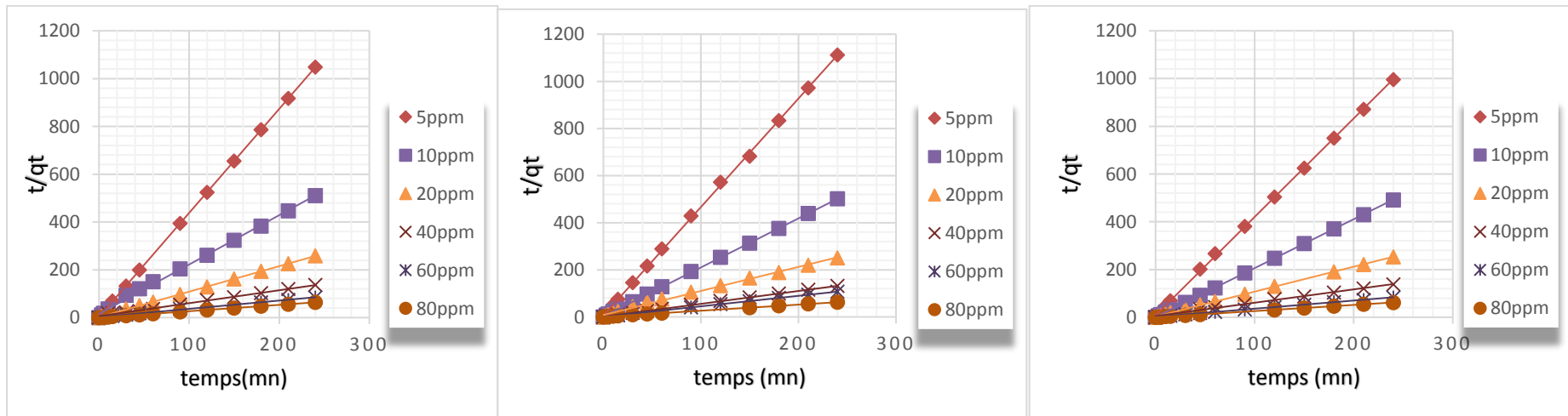
Figures III.22 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo-premier ordre sur le charbon actif à 10,20,30°C



Figures III.23 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo second ordre sur la caroube brute à 10,20,30°C



Figures III.24 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo second ordre sur la caroube carbonisée à 10,20,30°C



Figures III.25 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo second ordre sur le charbon actif à 10,20,30°C

### III-6. 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 et Temkin, nous ont permis de calculer la capacité maximale ainsi que les paramètres d'adsorption [74].

Après analyse et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  selon le modèle de Langmuir, l'évolution de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  selon le modèle de Freundlich et d'autre part l'évolution de  $Q_e/Q_{\max}$  en fonction de  $\ln C_e$  selon le modèle de Temkin. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.26 – III. 34.

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et de Temkin calculées par régression linéaire. Les résultats ainsi trouvés sont représentés dans le tableau III.8.

D'après les coefficients de corrélations  $R^2$  présentés dans le tableau III.8, nous déduisons que les deux modèles de Freundlich et Temkin sont adéquats pour une bonne description des isothermes d'adsorption du MV2B sur la caroube brute. Le modèle de Langmuir est bien adapté dans le cas de la caroube carbonisée. En ce qui concerne le charbon actif, le modèle qui nous donne le meilleur facteur de corrélation c'est le modèle de Temkin.

**Tableau III.8** : Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du MV2B sur les trois supports.

<b>Adsorbants</b>		<b>Q<sub>max</sub> (mg/g)</b>	<b>K (l/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Caroube brute</b>	Langmuir			
	10°C	4.9529	8.8943	0,943
	20°C	7.2622	1.6772	0,641
	30°C	8.1900	0.6258	0,987
	Freundlich	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	10°C	4.1545	3.3760	0,7965
	20°C	1.7333	3.4045	0,9196
	30°C	1.0831	3.7576	0,9617
	Temkin	<b>ΔQ (J/mol)</b>	<b>K<sub>T</sub> (l/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	10°C	4056.7	0.5803	0,9123
	20°C	68462.05	1.7640	0,9563
	30°C	7240.4	2.4398	0,7533
<b>Caroube carbonisée</b>	Langmuir			
	10°C	59.8802	0.1097	0,9948
	20°C	48.0769	0.1506	0,988
	30°C	45.8715	5.3486	0,9747
	Freundlich	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	10°C	1.6139	6.0254	0,9626
	20°C	1.7120	7.2943	0,9798
	30°C	2.2727	7.9462	0,9219
	Temkin	<b>ΔQ (J/mol)</b>	<b>K<sub>T</sub> (l/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	10°C	9036.8	0.5669	0,9966
	20°C	8944.03	0.2414	0,9686
	30°C	14328.5	0.9891	0,8943
<b>Charbon actif</b>	Langmuir			
	10°C	4.9309	0.1126	0,9873
	20°C	4.1017	0.3260	0,9579
	30°C	2.4067	0.8531	0,9513
	Freundlich	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	10°C	0.8956	0.6614	0,9947
	20°C	1.6650	0.9044	0,95
	30°C	2.3228	0.8611	0,9896
	Temkin	<b>ΔQ (J/mlo)</b>	<b>K<sub>T</sub> (l/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
	10°C	-22462.8	0.8902	0,9805
	20°C	12861.4	2.0681	0,9651
	30°C	36421.8	2.1156	0,9904

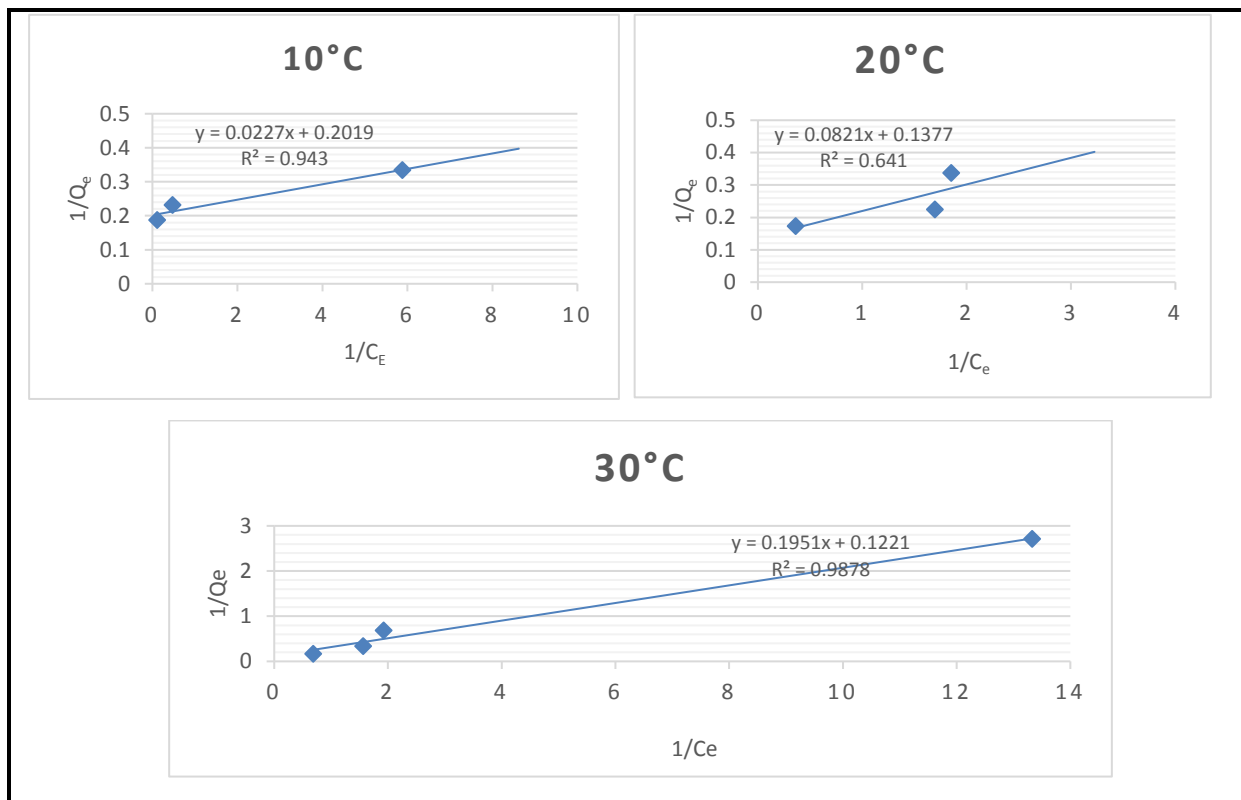


Figure III.26 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau brut selon le modèle de Langmuir.

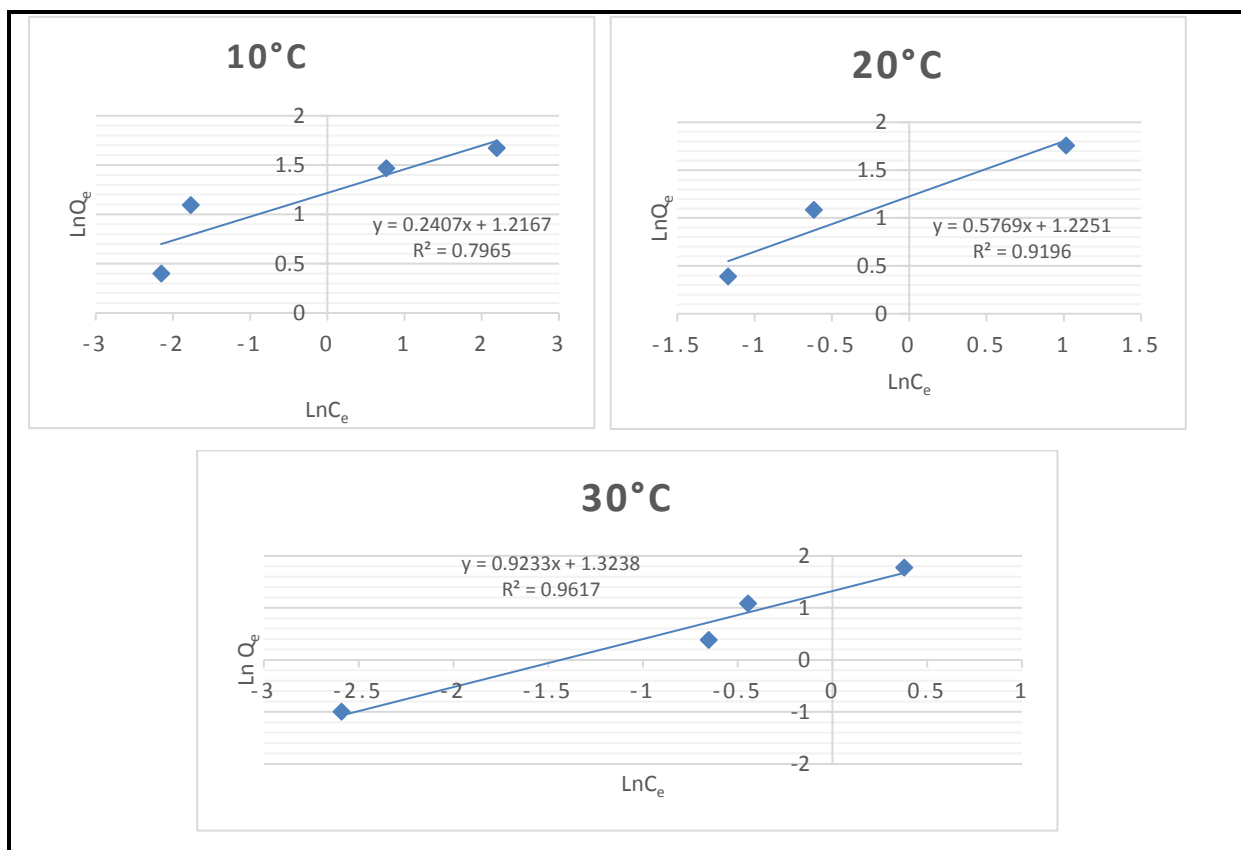


Figure III.27: Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau brut selon le modèle de Freundlich.

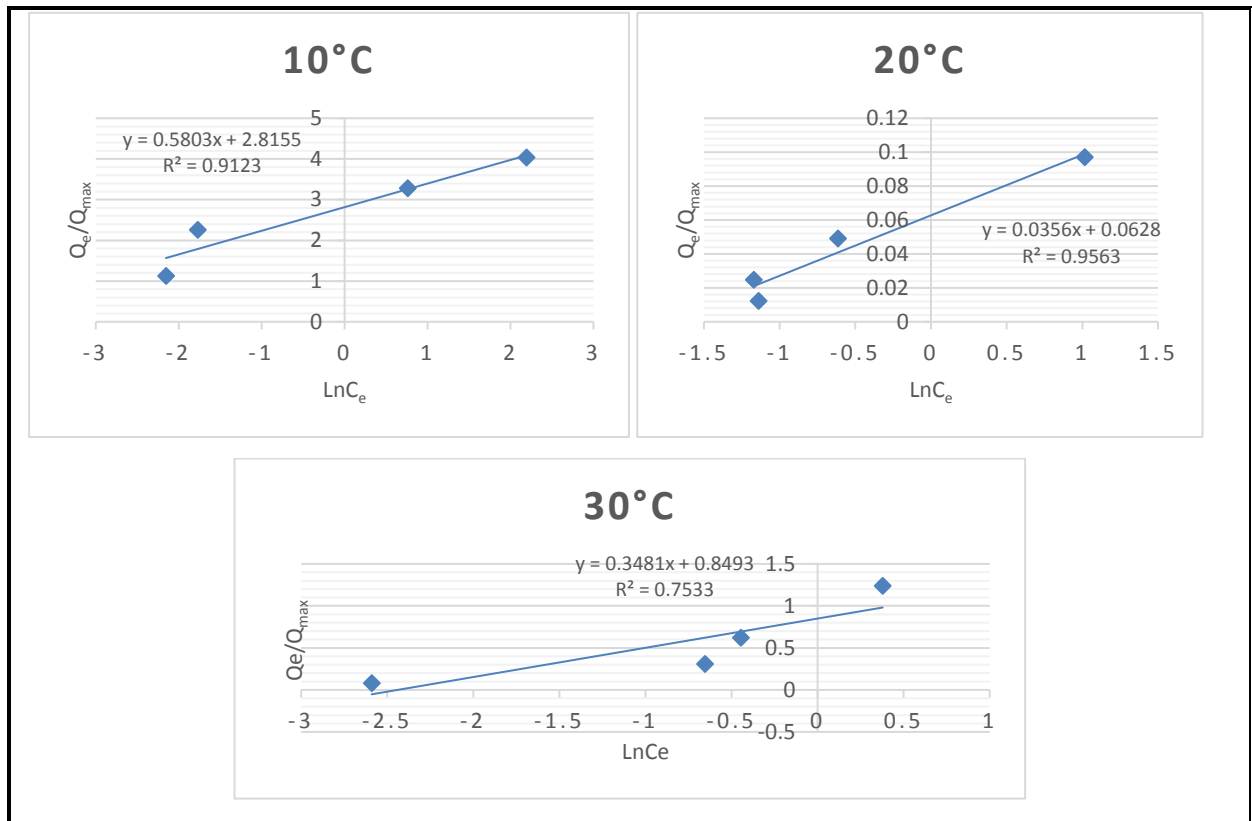


Figure III.28: Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau brut selon le modèle de Temkin.

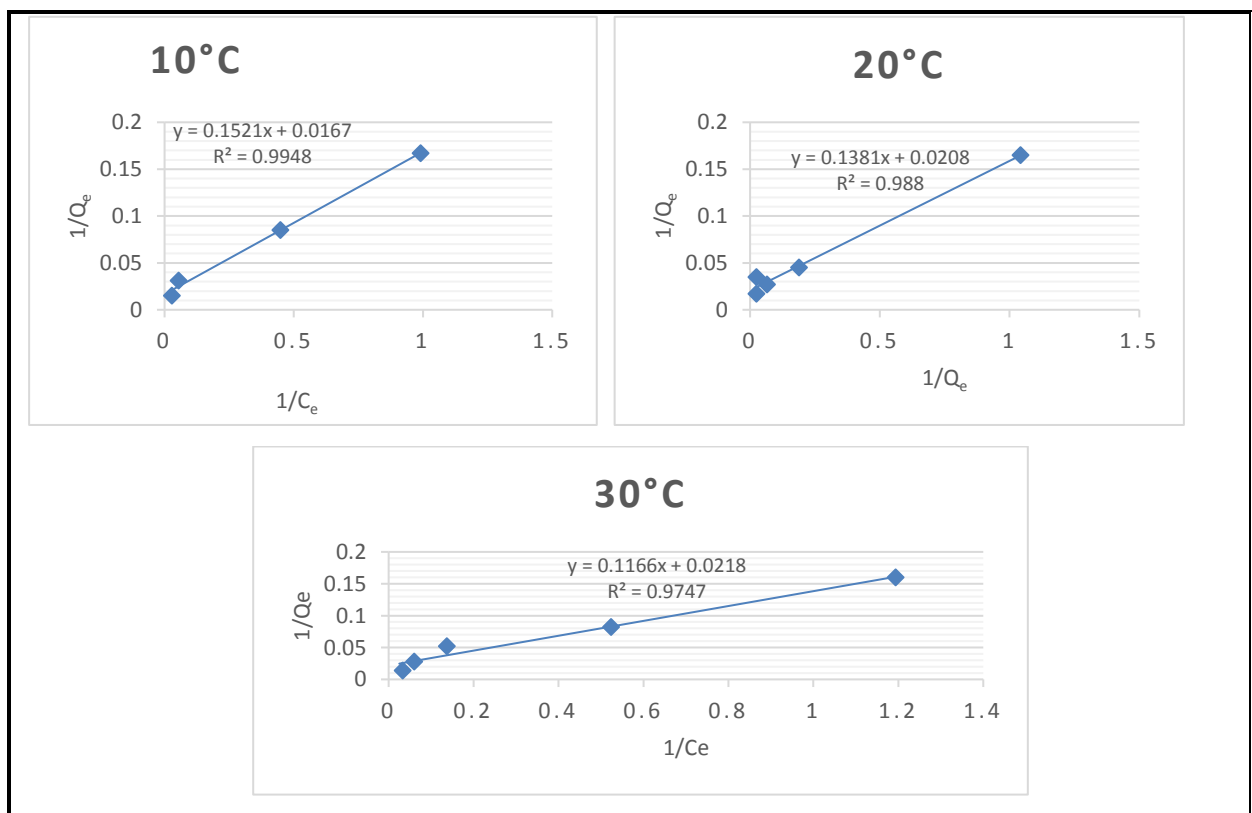


Figure III.29 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau carbonisé selon le modèle de Langmuir.



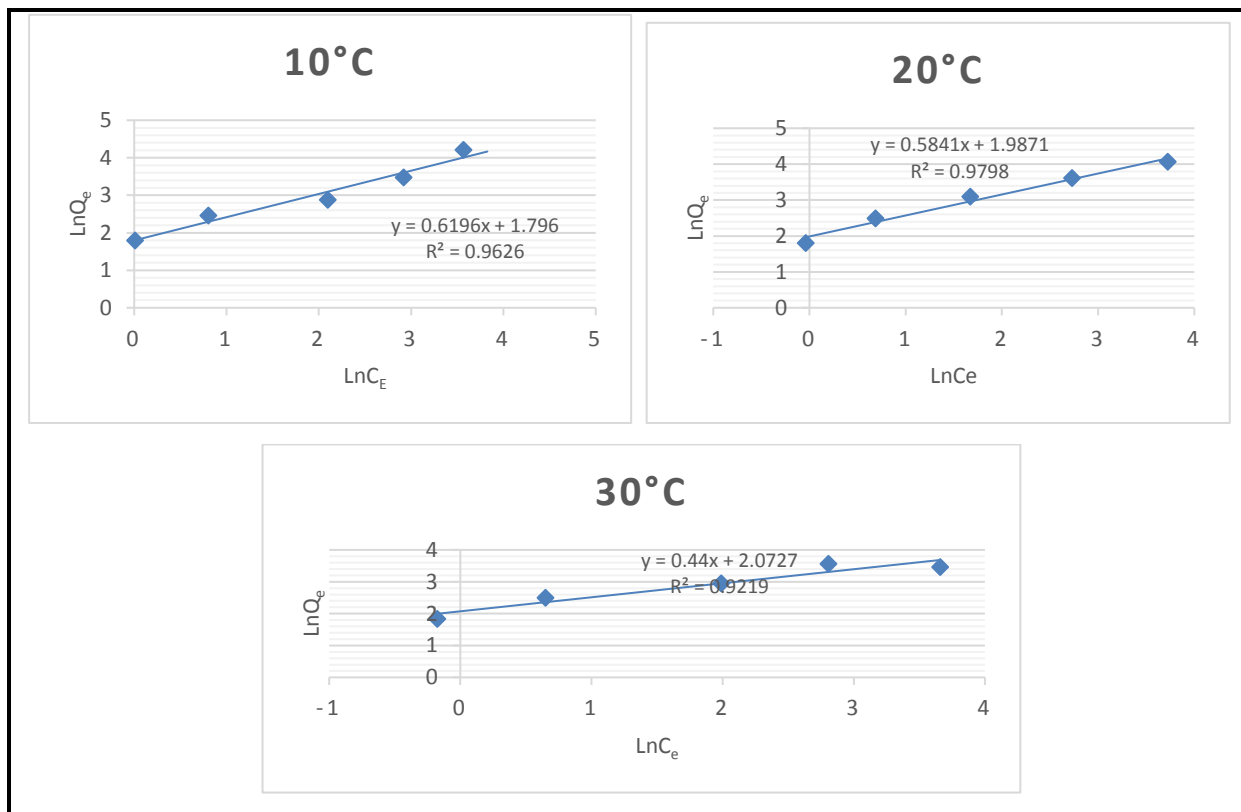


Figure III.30 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau carbonisé selon le modèle de Freundlich.

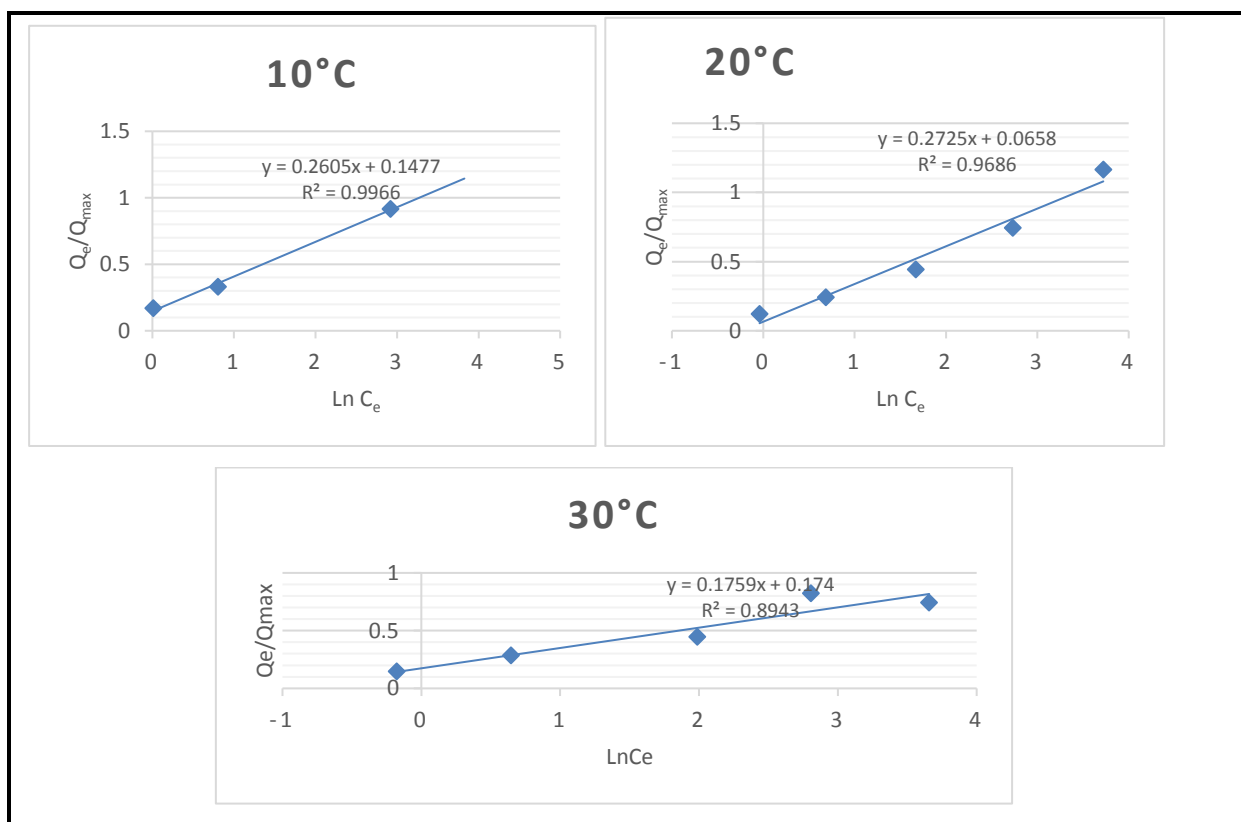


Figure III.31: Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le matériau carbonisé selon le modèle de Temkin

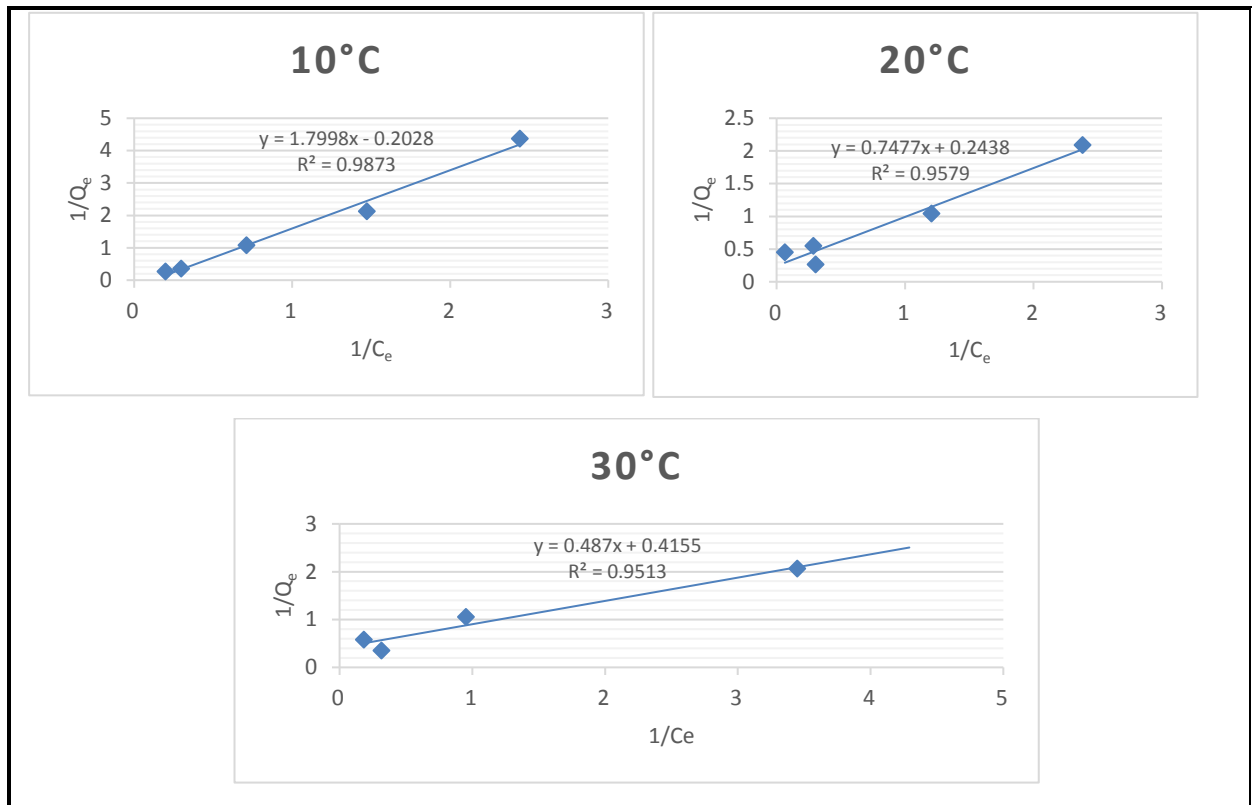


Figure III.32 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir.

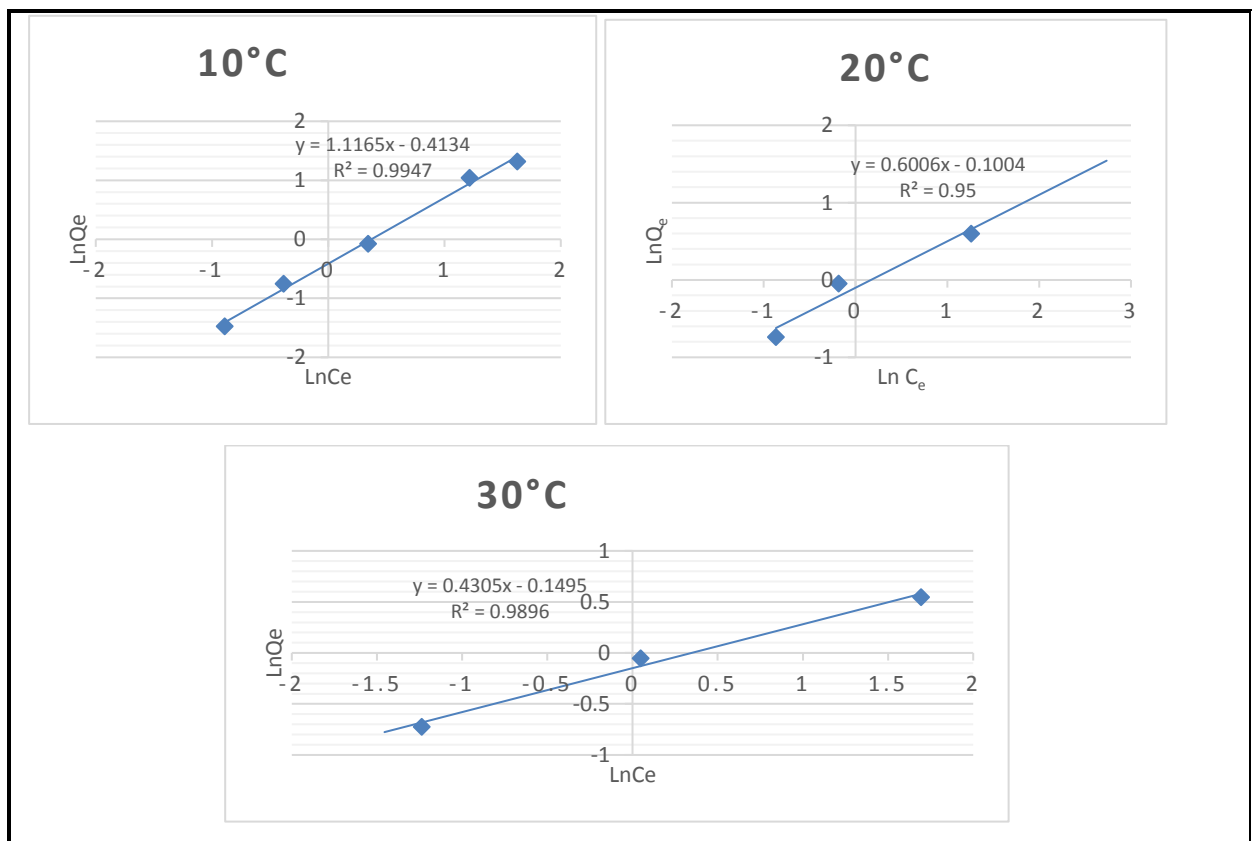
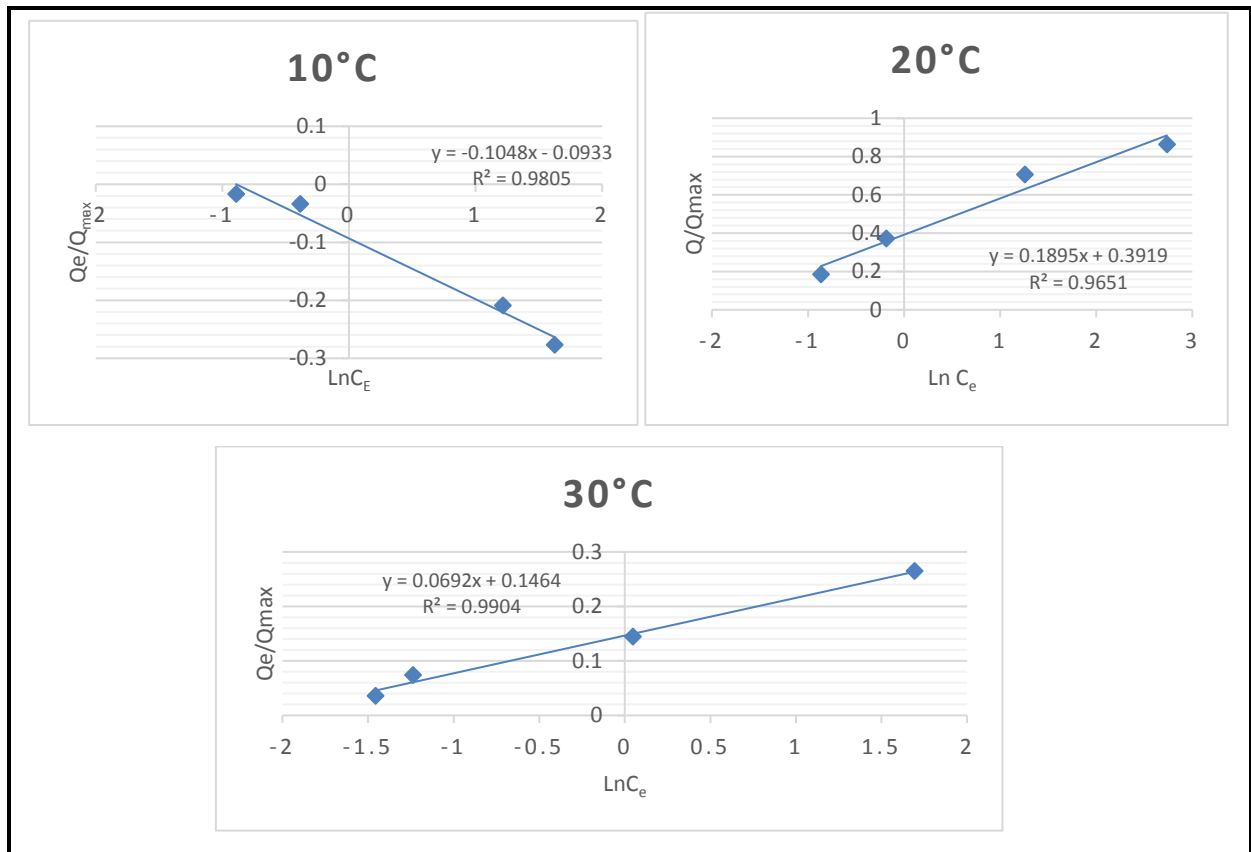


Figure III.33: Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le charbon actif selon le modèle de Freundlich.



**Figure III.34 :** Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur le charbon actif selon le modèle de Temkin.

### III-7. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [75], il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non [76]. Les résultats de l'étude de l'adsorption du MV2B à l'équilibre sur les différents adsorbants sont représentés sur les figures III.35 – III.36.

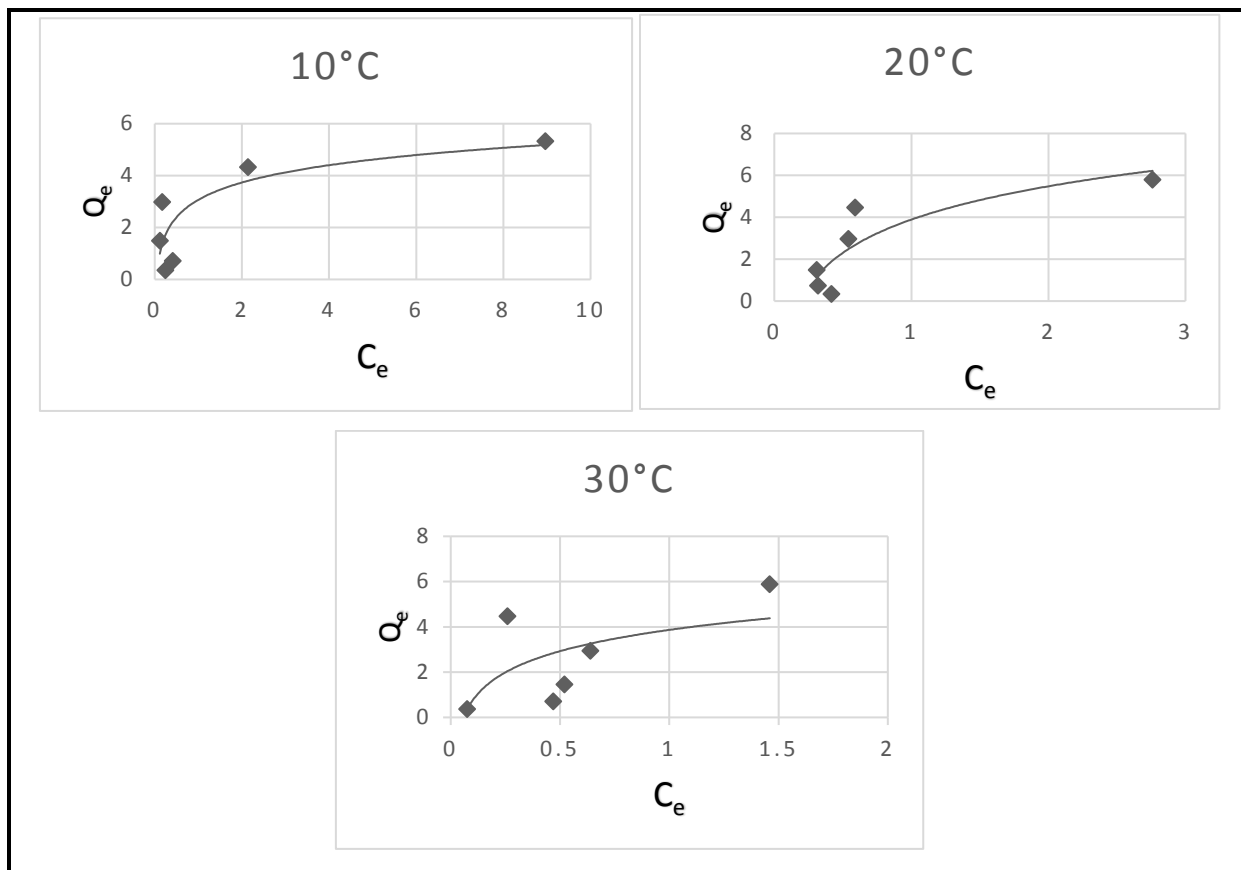


Figure III.35: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur la caroube brute à des températures variables (10, 20, 30°C).

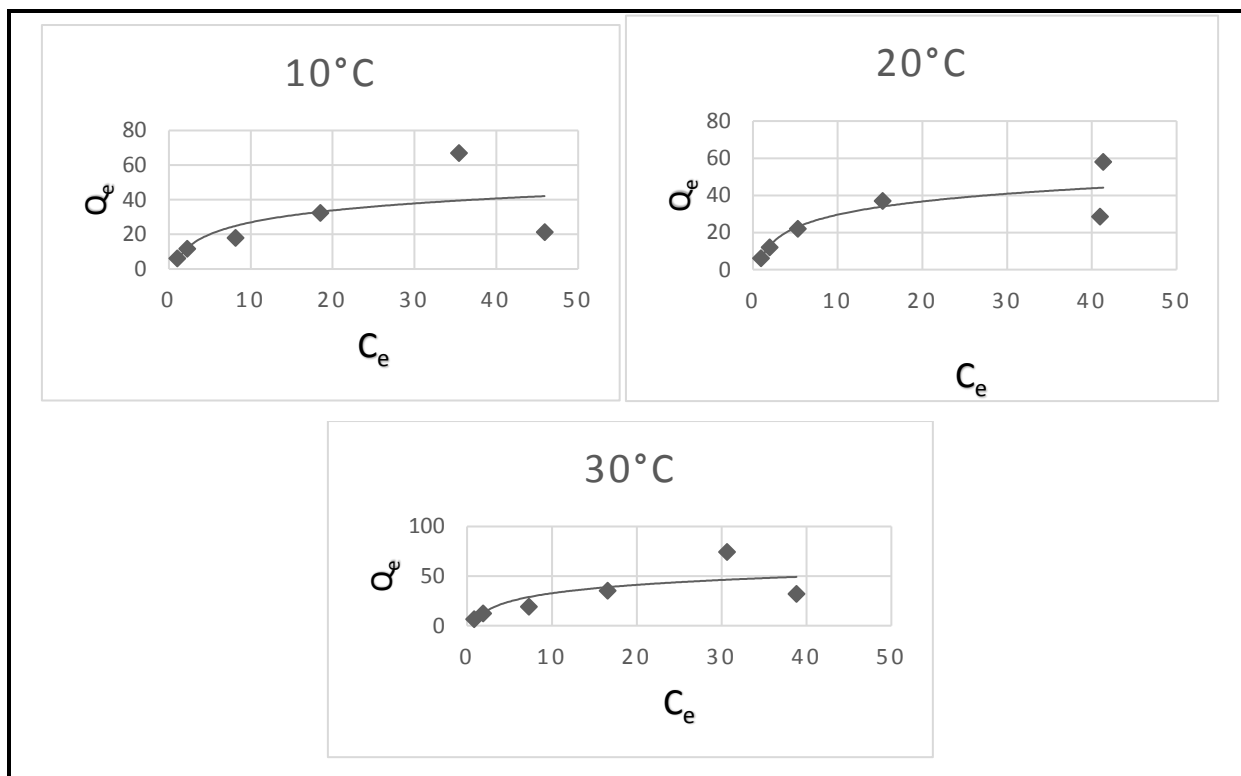
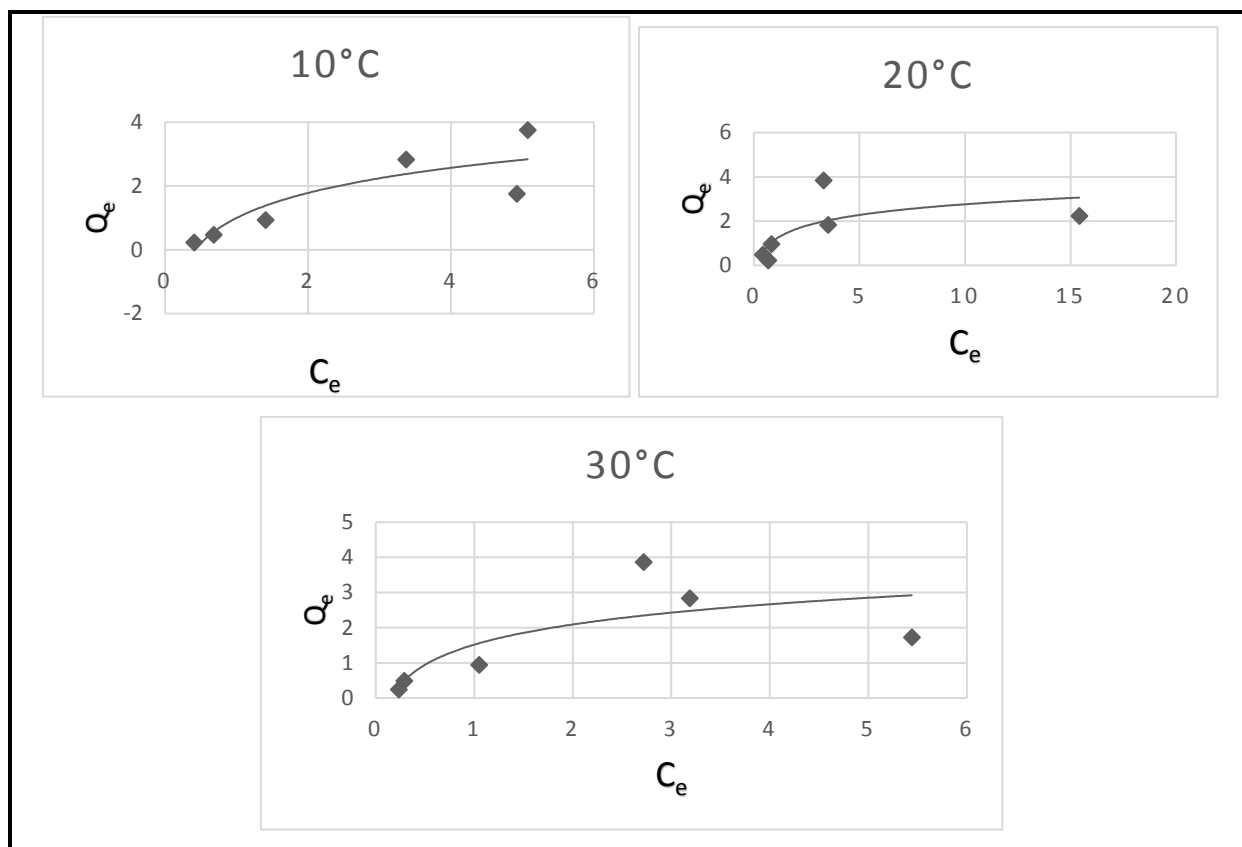


Figure III.36: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur la caroube carbonisée à des températures variables (10, 20, 30°C).



**Figure III.37:** Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur le charbon actif à des températures variables (10, 20, 30°C).

Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration résiduelle à l'équilibre du MV2B augmente, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants. Ce qui montre que, le MV2B est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée [77].

Ces isothermes d'adsorption sont de type L suivant la classification l'U.I.C.P.A [78], caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé et par une affinité adsorbat-adsorbant importante et ils sont associés habituellement à une adsorption monomoléculaire avec une faible compétition des molécules d'eau.

### III-8. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ) [79]. La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [80] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (\text{III.2})$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.3})$$

Où:  $\Delta G^\circ$  : l'enthalpie libre ;  $\Delta H^\circ$  : l'enthalpie ;  $\Delta S^\circ$  : l'entropie.

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K).

$K_e$  : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption.

Selon Ahlam M. Farhan et coll. [52],  $K_e = C_{ae}/C_e$  (III.4)

$C_{ae}$  : la masse en mg du MV2B adsorbée par litre de solution à l'équilibre,  $C_{ae} = C^\circ - C_e$

$C_e$  : la concentration de la solution du MV2B à l'équilibre.

Si nous portons graphiquement  $\ln K_e$  en fonction de  $1/T$ , nous aurons une droite de pente  $-\Delta H^\circ /R$  et d'ordonnée à l'origine  $\Delta S^\circ/R$ . Les résultats sont donnés dans le tableau III.9.

**Tableaux III.9** : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MV2B sur les trois adsorbants.

Adsorbants	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	T(K)	R <sup>2</sup>
<b>Caroube brute</b>	29.79	134.26	-8.225	283.15	1
			-9.578	293.15	
			-10.988	303.15	
<b>Caroube carbonisée</b>	7.62	32.61	-1.554	283.15	0.8501
			-2.071	293.15	
			-2.218	303.15	
<b>Charbon Actif</b>	16.97	80.83	-6.003	283.15	0.9423
			-6.556	293.15	
			-7.662	303.15	

D'après ce tableau, les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  montrent que l'adsorption du MV2B sur les trois adsorbants est un processus endothermique. Les faibles valeurs de cette chaleur (< 40KJ/mole) montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. Ce qui concerne les valeurs positives de l'entropie indique que l'adsorption des molécules MV2B est organisée d'une façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse (augmentation du désordre). Les valeurs négatives de l'énergie libre observées indiquent la nature spontanée du processus d'adsorption du MV2B sur chacun de ces adsorbants [81].



# Conclusion Générale

*«Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui les regardent sans rien faire»*

*Albert Einstein*

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées.

Le choix du matériau adsorbant dans ce type de traitement est primordial ; c'est le bon choix qui conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé. Cette étude a montré que les fruits de caroubier présentent une efficacité en matière de décoloration des milieux aqueux contaminés par les colorants organiques. La caractérisation de ce matériau donnerait des informations quant à la structure et a bien montré la possibilité de fixation de polluant.

Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption de ce colorant ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires, cette étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Les différentes granulométries de la caroube qui présentent une bonne adsorption du polluant.
- Le taux de réduction du MV2B peut atteindre le maximum pour une dose d'adsorbant 1 et 1.5g de la caroube brute et le charbon actif respectivement, et de 0.05g en masse de la caroube carbonisée.
- Pour une valeur de vitesse d'agitation optimale égale à 500 tr/min, un maximum d'adsorption est atteint pour les matériaux issus du caroube, et 300tr/mn pour le charbon actif.
- La cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 50 mn et 15 mn d'agitation pour la caroube brute et carbonisée respectivement, par contre, ce temps devient plus long en présence de charbon actif (150 mn).
- Le pourcentage de décoloration est influencé par la variation du pH : il peut atteindre : 98.2% à pH égal à 2.18 pour la caroube brute ; 86.1% pour la caroube carbonisée à pH égal à 9.05 et à un pH de 10,47 une décoloration totale en présence du charbon actif.
- L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du colorant par les trois adsorbants, montre généralement une augmentation de rendement d'élimination du MV2B avec l'augmentation de la température jusqu'à 30°C.
- Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés.



- La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenue par la caroube brute concorde bien avec les modèles de Temkin et de Freundlich. Le modèle de Langmuir décrit mieux ce phénomène sur la caroube carbonisée, le modèle de Temkin est bien adapté en utilisant le charbon actif.

Le fruit du caroubier est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes, il peut être une alternative aux autres supports commerciaux.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **G. ULLMANN, (2010)**. Installations classées et émissions dans l'environnement-Tome 2, Edition Lavoisier, p : 5.
- [2] **N. OUBAGHA, (2011)**. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- [3] **D. MEMENTO, (1984)**. Technique de l'eau. 7<sup>e</sup> Edition Dunod, Paris (France).
- [4] **J. VERNIER, (2011)**. L'environnement. Presses Universitaires de France, 10<sup>ème</sup> Edition, p :5.
- [5] **B. PERRAUD, (2009)**. Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets, 2<sup>ème</sup> Edition Français de Boeck, p :7-360.
- [6] **P. MASCLET, (2005)**. Pollution atmosphérique: causes, conséquences, solutions, perspectives, Edition Ellipses Marketing, Paris, p : 187.
- [7] **R.B. CHAVAN, (2011)**. 16-Environmentally friendly dyes, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing, M. Clark, Editor, Woodhead Publishing, p : 515-561.
- [8] **M.R.CHRISTIE, (2007)**. Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective; RSC.
- [9] **L. YAO TUNG; C.H. WENG and F.Y. CHEN, (2008)**. Effective removal of AB 24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, Separation and purification Technology, 64, p : 26-30.
- [10] **JOURNAL ALGERIEN OFFICIEL, (2006)**. Décret exécutif N°06-141 du 19 Avril, Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile.
- [11] **N. SEKAR, (2011)**. 15-Acid dyes, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing, M.Clark, Editor. Woodhead Publishing, p: 486-514.
- [12] **M.DAHRI; M.KOOH and B.L. LIM, (2016)**. Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, American Chemical Science Journal, 15(2), p : 1-12.

- [13] **Y. KIM; J. BAE; H. PARK; J-K.SUH; Y-W.YOU and H.CHOI, (2016).** Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics, *Water Res.*, 101, p : 187-194.
- [14] **S. ALIOUCH, (2007).** Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine.
- [15] **G. CRINI ; P-M. BADOT ; N. MORIN-CRINI et G.TORRI, (2007).** Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, Presse Universitaire de Franche-Comté, France.
- [16] **N. SEDIRA, (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université de Mohamed Chérif Msaadia Souk-Ahras.
- [17] **M. EL AZZOUZI, (1999).** Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse d'état.
- [18] **M. BOUVET, (2004).** Transfert dans des sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.
- [19] **N. YAHIAOUI, (2012).** Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur le carbonate de calcium, hydrox apatite et le charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- [20] **I.ZKINALY and J. DEKANY, (1989).** *Chem.Soc. Farady. Trans.* p :1-85.
- [21] **C. FAUR-BRASQUET, Z. REDDAD, K. KARDIRVELU and P. LE CLOIREC, (2002).** Modeling the adsorption of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) onto ACCS using surface complexation models, *Applied Surface Science.* 196, p : 356-365.
- [22] **J. P. CHEN and M. LIN, (2001).** Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, *Carbon*, 39, p : 1491-1504.
- [23] **F. GODE and E. PEHLIVAN, (2003).** A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 100, p : 231–243.
- [24] **T.A.SALEH and V.K.GUPTA, (2014).** Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 211, p: 93–101.

- [25] **V.K. GUPTA; A. MITTAL; D. JHAREC and J. MITTAL, (2012).** Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent, *RSC Adv.*, 2, p : 8381–8389.
- [26] **S.LAGERGREN, (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenka Vetenspsakademiens, Handlingar* 24, p : 1-39.
- [27] **T. F. OLIVEIRA, (2011).** Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.
- [28] **F. EBA ; S. GUEU ; A.E. MVONGBOTE ; J.A. ONDO ; B.K. YAO ; J.N. NLO and R.K. BIBOUTOU, (2010).** Evaluation of the adsorption capacity of the natural clay from Bikougou (Gabon) to remove Mn (II) from aqueous solution, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 2, p : 5001-5016.
- [29] **F. EBA; J. NDONG NLO; Z.H. MOUSSAMBI MEMBESTI; J.A. ONDO; R. KOUYA BIBOUTOU and P. EDOU ENGONGA, (2012).** Isothermal and Kinetic studies of simultaneous removal Mn (II) and Pb (II) ions in aqueous solution by adsorption onto clay from Bikougou deposit (Gabon), *Int. J. Chem. Technol.*, 4, p: 1- 16.
- [30] **A. YAACOUBI ; M. MAZET et O. DUSART, (1991).** Compétition d'adsorption de deux solutés sur le charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, 25 (8), p : 929-937.
- [31] **C. SCACCHI ; M. BOUCHY ; J. F. FOUCAUT, O. ZAHRAA et R. FOURNET, (2011).** Cinétique et catalyse, 2<sup>ème</sup> Edition, Lavoisier, p : 373
- [32] **Z. AKSU, (2002).** Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the Batch biosorption of lead (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochem.*, 38, p: 89–99.
- [33] **T.CHOUCHANE, (2009).** Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique, Thèse de doctorat, Université de Annaba.
- [34] **C. E. CHITOUR, (2004).** Physico-chimie des surfaces (l'adsorption gaz-solide et liquide-solide), 2<sup>ème</sup> Edition, Tome 2, p : 344.
- [35] **G. LIMOUSIN; J.P. GAUDET; L.CHARLET; S. SZENKNECT ; V. BARTHES and M. KRIMISSA, (2007).** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, p : 249-275.

- [36] **F. GIMBERT; N.M. CRINI; F. RENAUT; P.M. BADOT and G. CRINI, (2008).** Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*.
- [37] **S. LU-E and T. ZHEN-XING, (2009).** Adsorption of nuclease p1 on chitosan nanoparticles, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(2), p : 435-443.
- [38] **K. DAE JUNG; K. NAMGOO; S. WANG and K. SEOUNG, (2008).** Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths, *Chemical Eng. Journal*, 137, p : 244–250.
- [39] **L. ZHOU; J HUANG, B. HE; F. ZHANG and H. LI, (2014).** Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution, *Carbohydrate Polymers*, 101, p : 574– 581.
- [40] **N. YAHIAOUI, (2012).** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des Margines d'olive sur le Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon actif. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- [41] **J. E. KOGEL and S.A. LEWIS, (2001).** Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analysis by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) *Clays and Clay Minerals* , 49 (5), p : 387-392.
- [42] **L. EL HAMMARI; A. LAGHZIZIL; P. BARBOUX; A. SAOIBI and M. MEYER, (2006).** Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic and phenylphosphite acids, *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 289, p : 84-88.
- [43] **M.J. BINETTE, (1999).** Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates, Lamellaires, Thèse de doctorat, Université d'Ottawa.
- [44] **P. BUCHWALTER, (2013).** Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mésoporeux organisés. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494).
- [45] **M.J. AHMED and S.K.DHEDAN, (2012).** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes – based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 317, p : 9 – 14.

- [46] **M.AIT CHITT; M.BELMIR and A. LAZRAK, (2007).** Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier, Transfert de Technologie en Agriculture, N°153, IAV Rabat, p : 1-4.
- [47] **B. BINER; M.KARHAN; H. GUBBUK and M. PEKMEZCI, (2007).** Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia Siliqua* L.) in Turkey, Food Chemistry, 100, p : 1453-1455.
- [48] **N.BOUZOUTA ; S. ZGOULLI ; A. KHALDI and P. THONART, (2007).** The analysis of crude and purified locust bean gum: a comparaison of samples from different carob tree populations in Tunisia. Food Chemistry, 101, p : 1508-1515.
- [49] **A. K.YOUSIF and H.M. ALGHZAWI, (2000).** Processing and Characterization of carob powder, Food Chemistry, 69, p : 283-287.
- [50] **P.A. DAKIA; C. BLECKER; C. ROBERT; B. WATHELET and M. PAQUOT, (2008).** Composition and physiochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid and water dehulling pre-treatment, Food Hydrocolloids, 22, p : 807-818.
- [51] **F. GÜZEL; H. SAYĞILI; G. A. SAYĞILI and F. KOYUNCU, (2015).** New low cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling, Journal of Molecular Liquids, 206, p : 244 – 255.
- [52] **A. M. FARHAN1; N. M. SALEM; A. L. AHMAD and A. M. AWWAD, (2012).** Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by *Ceratonia Siliqua* Bark, American Journal of Chemistry, 2(6), p : 335-342.
- [53] **R.H. BENYAHIA, (2014)** .Etude de l'activité antimicrobienne des extraits phénoliques de la farine de la pulpe de la caroube par interaction prébiotique-pathogènes . Mémoire de Master II, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen .
- [54] **S. HAZOURLI ; M. ZIATI ; A. HAZOURLI ; M. CHERIFI, (2007).** Valorisation d'un résidu naturel ligno- cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, p :187 – 192
- [55] **M. L. SEKIRIFA; M. HADJ-MOHAMMED, (2005).** Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Algérie, 23, p : 55-59.

- [56] **A.K. KUSHWAHA ; N. GUPTA ; M.C. CHATTOPADHYAYA, (2011).** Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, xxx, xxx-xxx.
- [57] **M. J. AHMED; S. K. DHEDAN, (2012).** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317, p : 9-14.
- [58] **L.OBEID, (2015).** Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. *Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris.*
- [59] **N. SEDIRA, (2013).** 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
- [60] **H.M. ZEYADA ; M.M. EL-NAHASS ; I.S. ELASHMAWI ; A.A. HABASHI,(2012).** Annealing temperatures induced optical constant variations of methyl violet 2B thin films manufactured by the spin coating technique. *Journal of Non-Crystalline Solids* 358 p 625–636
- [61] **N. KANNAN; M.M. SUNDARAM, (2001).** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. *Dyes and Pigments*. 51p: 25-40
- [62] **J. PAVEL ; M.PAVEL ; T. LUKÁŠ , (2007).** Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal-oxihumolite : A Kinetic study. *Dyes and Pigments*. 74 p: 363- 370.
- [63] **M. MAKHLOUF; R. HAMACHA; F. VILLIERAS; A. BENGUEDDACH, (2013)** *International Journal of Innovation and Applied Studies* 3 p: 1116
- [64] **K. A. BENNANI ; B. MOUNIR; M. HACHKAR; M. BAKASSE; A. YAACOUBI, (2010).** *R. Sci. Eau* 23(4)p : 375-388
- [65] **M. N. YEDDOU ; Z. BENSAAADI ; H. LAGHA ; A. BENSAILI , (2012).** Etude de l'adsorption d'une mixture de composé biorécalcitrant en milieu aqueux. *n°11, Novembre p. 7-16.*
- [66] **M. R. RAHIMI KOOH; L. B. L. LIM; M. K. DAHRI; L. HOON LIM, (2015).** J. M. R. Sarath Bandara. *Azolla pinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method. Waste Biomass Valor* 6 p: 547–559.

- [67] **F. COLAK; N. ATAR; A. OLGUN, (2009).** Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 p: 122-130.
- [68] **B.H. HAMEED, (2008).** Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials* 154 p: 204–212
- [69] **Y. KIM ; J. BAE ; H. PARK ; JEONG-KWON SUH ; YOUNG-WOO YOU ; H. CHOI, (2016).** Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics. *Water Research* 101 p: 187-194
- [70] **L.ZHO; J. HUANG; B. HE; F.ZHANG; H. L, (2014).** Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. *101 p: 574– 581*
- [71] **M.K DAHRIL; M. R. RAHIMI KOOH; L. B. L. LIM, (2016).** Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) Seed as an Adsorbent. 15(2) p: 1-12,
- [72] **J. OMLIN ; L. ChESAUX, (2010).** Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse.
- [73] **G.LI; L. PENG; Z. DING; Y. LIU; Z.GU; L.ZHANG; G. SHI, (2014).** Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel *Rhodococcus qingshengii* JB301 isolated from sawdust. *Ann Microbiol.* 64 p : 1575–1586
- [74] **Z .MECABIH ; S .KACIMI; B. BOUCHIKHI, (2006).** *Revue des Sciences de l'Eau.*19(1) p : 23.
- [75] **P.LUO; Y. ZHAO; B. ZHANG; J. LIU. YONG; J.LIU, (2010).** Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes *Water Research*, 44 p: 1489-1497.
- [76] **M. JIANG; Q. WANG; X. JIN; Z. CHEN, (2009).**Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 170 p: 332-339.
- [77] **H.ZAGHOUANE.BOUDIAF, (2011).** Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif .
- [78] **L.M .SUN ; F. MEUNIER, (2003).** Adsorption, Aspect théoriques, les Technique de l'Ingénieur, Opération Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procèdes, J 2730.



[79] **A. RAMESH; D.J. LEE; J.W. WONG, (2005).** Journal of Colloid and Interface Science, 291 p: 588.

[80] **K.M. ABD EL-RAHMAN; A.M. EL-KAMASH; M.R. EL-SOUROUGY; N.M. ABDEL-MONIEM, (2006).** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 268 p: 221

[81] **B. BENGUELLA ; A. YACOUTA -NOUR, (2009).** Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. C. R. Chimie 12 p : 762-771.

### 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 (méthyle violé 2B) par un nouvel adsorbant naturel à base du fruit de *Cératonia siliqua* L. En effectuant aussi une étude comparative par le charbon actif. Les adsorbants ont été préalablement caractérisés.

Les essais d'adsorption nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et à l'adsorbant. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption de colorant sur les matériaux est bien décrite par le modèle du second ordre. L'isotherme d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés est décrite de manière satisfaisante par les modèles mathématique de Freundlich et Temkin en présence de la caroube brute, le modèle de Langmuir est bien adapté dans le cas matériau carbonisé et le modèle de Temkin pour le charbon actif. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et endothermique.

**Mots clés :** Adsorption ; *Ceratonia siliqua* L. ; Méthyle Violet 2B

### Abstract

Water pollution from industrial waste water is a serious problem in many countries. To reduce the harmful effects of these pollutants, several methods for wastewater treatment are implemented, in particular, the technique of adsorption. This study aims to use a new adsorbent natural based *Cératonia siliqua* L in the adsorption process for treating of methyl violet 2B which is a cationic dye. The comparative etude was performed on actif charbon. The adsorbents were previously characterized.

The adsorption tests was found that the adsorption capacity is influenced by various parameters related to the system adsorbat/ adsorbent. The overall results showed that the adsorption kinetics of the dye on the materials is well described by the second order model. The adsorption isotherm of the adsorbent/adsorbate systems studied is described satisfactorily by the mathematical models of Freundlich and Temkin with the raw carob. Langmuir model is the best model used to describe the adsorption by the carbonize adsorbant and the Temkin model for the charcoal activated. Furthermore, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and exothermic.

**Keywords:** Adsorption ; *Ceratonia siliqua* L. ; methyl violet 2B

### ملخص

تلوث المياه بسبب النفايات الصناعية يمثل مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. للحد من هذه الآثار الضارة لهذه الملوثات نفذت العديد من عمليات معالجة مياه الصرف، على وجه الخصوص تقنية الامتزاز. يتمحور هذا العمل حول كيفية إزالة ملون ايوني موجب (الميثيل البنفسجي ب 2) باستعمال الخروب باعتباره ماصا حيويا، مع القيام بدراسة مقارنة عن طريق الفحم. قد تمت دراسة آثار المعلمات فوجدت إن قدرة الامتزاز تتأثر بمختلف المعايير المتعلقة بالوسط و الماص، وجميع النتائج المتحصل عليها تظهر إن حركة امتزاز الملون يوصف بشكل جيد من قبل نموذج شبه الدرجة الثانية. البيانات التجريبية لامتزاز الميثيل البنفسجي ب2 ترتبط بشكل جيد مع نموذجي فراندليش و تمكن مع الخروب، نموذج لنغمير استعمل في ظاهرة الامتزاز بالخروب المحروق، و نموذج تمكن في حالة استعمال الفحم.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ; سيراتونيا سيليقا ; الميثيل البنفسجي.