الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D[r]. Tahar Moulay SAIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

En **Génie des procédés**

Option: **Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par :

BENBRAHIM FATIMA **et** ***BELLIL HANANE***

Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution Aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchet agricole.

Soutenu le 14/07/2019

Devant le jury :

Mr. M.ADJDIR	**Maître de conférences A**	**Université de Saida**	**Président**
Mr. M.BOUDINAR	**Maître de conférences B**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr. A. BENHELIMA	**Maitre de conférences B**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr. N. GHALI	**Maître de conférences A**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Promotion : 2018-2019

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Monsieur GHALI NOUREDDDINE qui nous encadrés et

orienté, nous le remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Grand merci aux membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Fatima&Hanane.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de mon cher père

A ma très chère Mère qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi que ce travail à toi maman je te dis mille fois merci.

A mes très chers frères Abdellah et Nedjadi

A ma chère sœur Souad

A ma binôme Hanane et sa famille

A toute mes amies et mes collègues le long de mes Études.

Fatima

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers deux adorables et agréables parents.

A mon petit fils « Siradj »

A mon très cher mari Ali pour leur sacrifices, leur soutien moral et matériel.

A mes chères sœurs Karima et Djamila et ses enfants pour leur encouragement permanent et leur soutien moral.

A mes chères frères Abdelkrim et sa famille, cheikh et Mohamed pour leur appui et leur encouragement.

A ma belle famille, père, mère, frère et sœurs.

A ma binôme Fatima et sa famille

A toute mes amies et mes collègues le long de mes Études.

Hanane.

Listes de figures

Figure I.1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant……**05**

Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux……**06**

Figure I.3 : classification Isothermes d'adsorption……**12**

Figure III.1: coques d'Arachide……**30**

Figure III .2 : Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de préparation du matériau……**31**

Figure III.3 : Structure chimique du bleu de méthylène……**32**

Figure III.4: Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre……**35**

Figure III.5 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge……**36**

Figure IV.1.Spectre IR de bio-adsorbant brute……**40**

Figure IV.2: Détermination de λ_{max} du colorant……**41**

Figure IV.3 *:* Courbe d'étalonnage……**42**

Figure IV.4 : Effet du pH sur le milieu de colorant de bleu de méthylène……**42**

Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale de BM sur le rendement de l'adsorption……**43**

Figure IV.6: effet de masse de support sur le BM……**44**

Figure IV.7 *:* Effet du temps de contact à (a) 50mg (b) 500mg (c) 600mg. ……**45**

Figure IV.8 : Cinetique du pseudopremier ordre :(a) :50mg ,(b) :500mg et (c) :600mg……**46**

Figure IV.9 : Cinetique du pseudoseconde ordre (a) :50mg ,(b) :500mg et (c) :600mg……**47**

Figure IV.10 : Isothermes de sorption de colorant par le matériau à déférents masse (a) :1g, (b) :0.9g, (c) :0.8g, (d) :0.7g, (e) :0.6g et (f) :0.5g……**49**

Figure IV.11 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir à déférent masse (a) :1g,(b) :09g, (c) :0.8g, (d) :0.7g, (e) :0.6g et (f) :0.5g……**51**

Figure IV.12 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich à différentes masses : (a) : 1g, (b) :0,9g, (c) : 0,8g, (d) :0,7g, (e) :0,6, et (f) :0,5g……**52**

Figure IV.13 : effet de la température à déférentes concentration ; (a) :100mg/l ; (b) :150mg/l……**53**

Figure IV.14 : Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène à différentes masses du bio-adsorbant (0,5g : (a), et 0,6g :(b))…….....**54**

Listes de tableaux

Tableau I.1 Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption Chimique……...04

Tableau I.2 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels……...07

Tableau II.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante…….21

Tableau II.2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise……..…..21

Tableau II.3: Les principaux groupements chromophores et auxochromes…….…..23

Tableau II.4 : Classification chimique des colorants

Tableau III.1 : propriétés physicochimiques du bleu de Méthylène…….….33

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant……..……47

Tableau IV.2 : Constantes du freundlich &langmuir ……..…53

Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de colorant par le matériau de masse 500mg……..54

Tableau IV.4 : valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de colorant par le matériau de masse 600mg……...…..55

Liste des abréviations

BM : le bleu de méthylène.

IRTF : Infrarouge transformé de Fourier.

qe : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

qt : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

K1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min-1).

K2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg).

Kd : Coefficient de distribution.

ΔH°: Variation de l'Enthalpie (J/mole).

ΔS°: Variation de l'Entropie (J/mole. K).

ΔG°: Variation de l'enthalpie libre (J/mole).

C0 : Concentration initiale de l'adsorbât.

Ce : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât.

R2 : Coefficient de corrélation.

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

λ : La langueur d'onde (nm).

Introduction générale

Introduction générale……01

Chapitre I:Rappels bibliographiques

I .1. Adsorption ……..03

I.1.1 Définition de l'adsorption ……03

I.1.2 Type d'adsorption……..03

I.1.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)……..03

I.1.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)…….....….04

I.1.3. Différents processus de transport dans les adsorbants …….04

I.1.4 Description du mécanisme d'adsorption……..05

I.1.4.1 Facteurs influents sur l'adsorption……...…….06

- **Nature de l'adsorbant……...06**
- **Nature de l'adsorbat……..…07**
- **Conditions opératoires……..07**

I.1.5 Principaux types d'adsorbants…….07

I.1.5.1 Types de l'adsorbant……..…….07

I.1.5.2 Critères de choix l'adsorbant…….……09

I.1.6 Calcul des quantités adsorbées……..……09

I.1.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption……..10

I.1.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre…….10

I.1.7.2 Modèle pseudo-second ordre……11

I.1.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire…….11

I.1.8 Classification des isothermes d'adsorption…….11

I.1.8.1 Modélisation de l'adsorption……13

- **Modèle de Freundlich……..13**
- **Modèle de Langmuir ……..……14**

I.1.8.2 Thermodynamique d'adsorption……..……15

I.1.9 Supports naturels (bio sorption)……16

I.1.9.1 Définition de la bio sorption…….16

I.1.9.2 Définition et origines des biosorbants……...…16

I.1.9.3 Classification des biosorbants…….…….17

- **Biosorbants d'origine aquatique ……..…....17**
- **Biosorbants d'origine agro-industrielle……..17**

I.1.9.4 Propriétés des biosorbants…….17

- **Propriétés physiques……..….17**
- **Chimie de surface……..…..18**
- **la fraction pariétale des biosorbants……18**

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1 Origine de la couleur……20

II.2 Colorant …….21

II.3 Nature des colorants……...….22

II.3.1 Groupements chromophores……...….22

II.3.2 Groupements auxochromes……22

II.4 Propriétés des colorants…… 23

II.5 Classification des colorants……23

II.5.1 Classification des colorants selon leurs natures…….23

- **Colorants naturels……..24**
- **Colorants synthétiques……. 24**

II.6 Utilisation des colorants…….25

II.7 Aspect toxicologique……26

II.7.2 Toxicité sur les milieux aquatiques……26

II.7.2 Toxicité sur les milieux aquatiques…….26

II.7.3 Toxicité sur les poissons……...…26

II.8 Procédés d'élimination des colorants……..…. 27

- **Traitement physique……..27**
- **Traitement chimique……..28**
- **traitement biologique……..…29**

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1 Matériau utilisé (bio-adsorbant)……..30

III.2.Préparation du matériau……...…30

III.3 Choix des colorants étudiés……...…32

III.3.1Utilisation de bleu de méthylène……..…32

III.4 Caractérisation du bio-adsorbant……34

III.4.1.Humidité…….....……34

III.4.2.Dosage par spectrophotométrie…….34

III.4.3. Spectrophotomètre IR…….....……..36

III.4.5.Réalisation de l'adsorption……..…37

III.4.6.Détermination de λmax ……..…..37

III.4.7.Etablissement de la courbe d'étalonnage……..……37

III.4.8.L'influence de pH sur l'adsorption……37

III.4.9.Influence du temps de contact …….……..37

III.4.10.Effet du rapport solide /solution (m/v)……..…….38

III.4.11.Effet de la concentration initiale du colorant (C_0)……....38

III.4.12.Effet de la température……38

III.4.13.Modélisation de la cinétique d'adsorption……..…38

III.4.14.Principaux modèles d'isothermes……38

III.4.15. Evaluation du rendement d'adsorption……38

Chapitre VI: Résultats et discussions

IV.1 Humidité……40

IV.2.Analyse par spectrométrie Infrarouge……....40

IV.3 Détermination de λ_{max}……..……41

IV.4 Courbe d'étalonnage ……41

IV.5Influence de pH……..…42

IV.6Effet de concentration initiale……...…43

IV.7Influence de la masse du support (masse de bio-adsorbant)……..44

IV.8 Effet de temps de contact……44

IV.9Modélisation de la cinétique……..…45

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre ……...…45**
- **Cinetique du pseudo seconde ordre……46**

IV.10 Isotherme d'adsorption……..…48

IV.10.1 Modélisation des isothermes d'adsorption……50

- **Modèle de Langmuir……50**
- **Modèle de Freundlich……..51**

IV.11Effet de la température du milieu .....….....53

Conclusion

Conclusion……..…56

Introduction générale

Introduction générale

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables.

Parmi les procèdes de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption

Pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques.

Toutefois, cet adsorbant a un cout élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins couteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets agricoles comme : la cosse de noix de coco, écorce de pomme et bagasse de canne à sucre, les noyaux de pêche, les noyaux des dattes, les noyaux d'olives, pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bio adsorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un bio adsorbant issu d'un déchet ménager (les coques d'arachides) à l'échelle de laboratoire.

Le but de cette étude est de démontrer la capacité de ce biosorbant pour éliminer le bleu de méthylène (BM).

Lors de cette étude nous nous sommes intéressés au traitement des eaux chargées en colorant (bleu de méthylène), après un bref rappel sur l'adsorption, les différents adsorbants et les colorants, nous exposerons la partie expérimentale consacrée à la préparation du matériau

(Les coques d'arachides). Cette étude a pour objectif de déterminer la capacité de ces adsorbants et l'effet de ces différents paramètres (pH, temps de contact, la masse de l'adsorbant, les isothermes d'adsorption.et la température) pour l'élimination de bleu de méthylène, puis nous récapitulons les résultats obtenus dans cette étude avec interprétations. Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale résumant l'ensemble des Résultats obtenus.

Chapitre I:

Rappels bibliographiques

Sur l'adsorption

I .1. Adsorption :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide (l'adsorbant). Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du gout et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations **[1]**.

I.1.1 Définition de l'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 [**2**] pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une adsorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât **[2]**. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.1.2 Type d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la Physisorption et la chimisorption.

I.1.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption):

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [**3]**. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

I.1.2.2. Adsorption physique (ou physisorption):

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorptions souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [**4**].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau I.1 Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Paramètres	**Physisorption**	**Chimisorption**
Type de liaison Adsorbant-adsorbat	Van der Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente

I.1.3. Différents processus de transport dans les adsorbants :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes :

1-Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.

2-Le transfert de matière interne macroporeux: les molécules migrent à l'intérieur des macro-pores de l'adsorbant de la surface vers l'intérieur du grain.

3-Transfert de matière interne microporeux: les molécules diffusent dans les micropores **[5].**

La figure suivante montre le schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant.

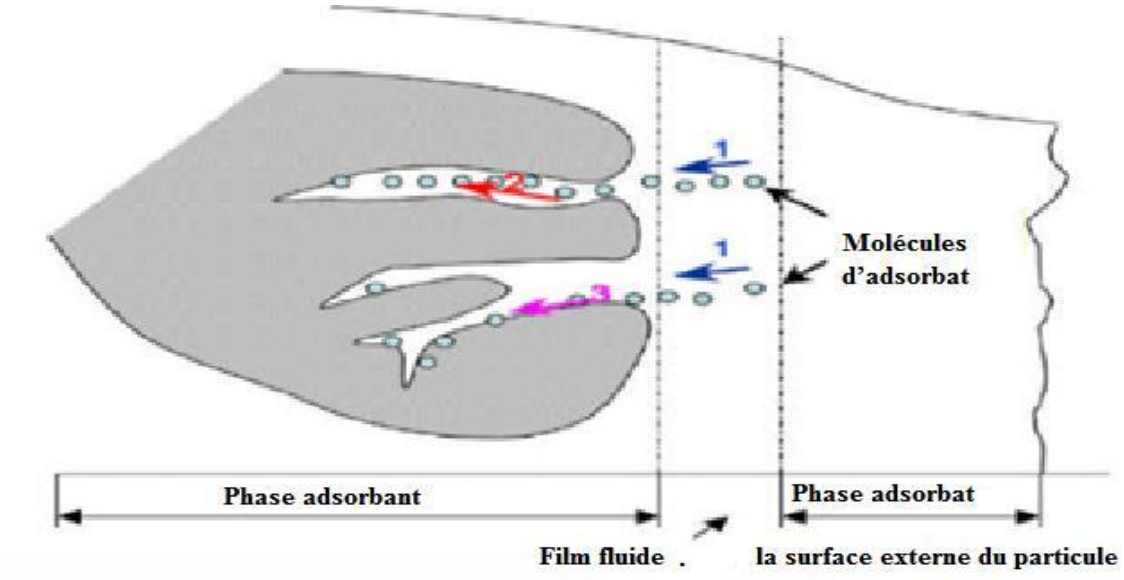


Figure I.1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant.

I.1.4 Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

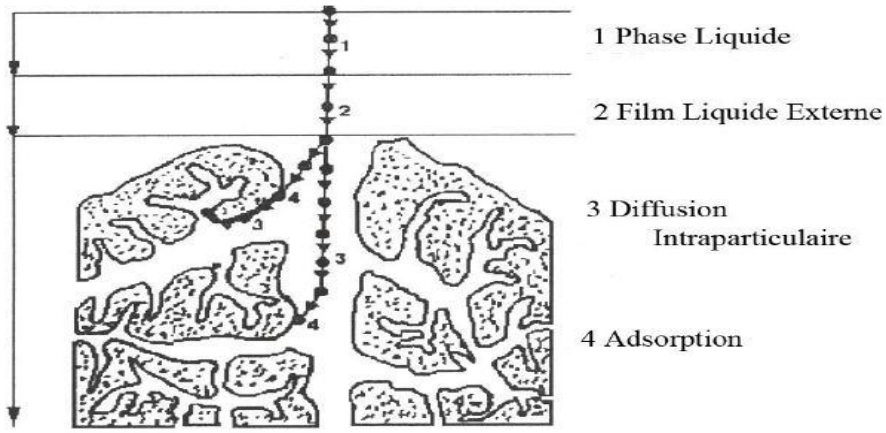


Figure I.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux **[6]**.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.1.4.1 Facteurs influents sur l'adsorption:

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

a) Nature de l'adsorbant [7]:

- La surface spécifique;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouve à sa surface;
- La distribution de la taille des pores;
- Le taux de cendre.

b) Nature de l'adsorbat [8]:

- Sa masse moléculaire;
- Sa polarité;
- Sa solubilité;
- La taille des molécules;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques);

c) Conditions opératoires [9]:

- La concentration en adsorbant et en adsorbat;
- La température de la solution;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat;
- La vitesse d'agitation;

I.1.5 Principaux types d'adsorbants :

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau I.2 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels **[9] :**

Adsorbant	**Surface spécifique (m2/g)**	**Taille des pores (nm)**	**Porosité interne**
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

I.1.5.1 Types de l'adsorbant :

a. Charbons actifs:

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA) ou le charbon actif commercial (CAC). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés.

Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple : le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou le lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné.

La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix.

Les charbons actifs en poudre (CAP) et les charbons actifs en grains (CAG) sont des adsorbants hydrophobes à très large spectre qui permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs. Les charbons interagissent également avec les dérivés soufrés et tous types de solvants [**10]**.

b. Les silices:

Des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 $m^2 g^{-1}$. Les silices sont utilisées pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants **[11]**.

c. Les zéolites:

Elles sont constituées d'un squelette cristallin alumino-silicaté et se présentent sous la forme de poudre, granulés ou extrudés. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules.

Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons et présentent également une excellente sélectivité mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons (~900 m^2 g^{-1}). Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexassions des composés soufrés et des molécules de colorants **[12].**

d. Alumines activées:

(Surface spécifique ~300 m^2 g^{-1}) sont essentiellement utilisées comme déshydratant en phase gazeuse bien que certaines applications pour éliminer des ions comme le fluor sont prometteuses pour les filières industrielles. Les alumines sont utilisées pour complexer les hydrocarbures et les composés soufrés **[13].**

e. Résines organiques commerciales:

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et

d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbant est leur prix élevés **[14]**.

f. Bio-Adsorbants:

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits,biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives **[14].**

I.1.5.2 Critères de choix l'adsorbant : [15].

Les critères doivent être pris en compte. En effet, pour être utilisé comme adsorbant, un matériau solide devrait posséder le maximum de caractéristiques (avantages) suivantes :

a) être bon marché et facilement disponible ;

b) posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;

c) être modulable (versatile) en fonction des utilisations potentielles tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique ;

d) présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;

e) présenter des sélectivités importantes ;

f) être efficace tout en étant indépendant des conditions physico-chimiques de la solution (Concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs…) ;

g) être facilement régénérable si besoin.

I.1.6 Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (µmoles.µg ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \qquad I.1$$

Avec,

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$)

C_0: concentration initiale ($mg.L^{-1}$)

Ce: concentrations à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

I.1.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

I.1.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre:

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 **[16].** Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif. L'équation différentielle de Lagergren (eq .I.2) qui est régit la cinétique d'adsorption de 1er ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_{ads}) \qquad I.2$$

Avec q_e et q_{ads} sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à l'instant t.

k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équilibre de l'équation entre 0 et t conduit à l'équation I.3 :

$$Ln(q_e - q_t) = Ln(q_e) - K_1.t \qquad I.3$$

La valeur de q_{ads} en mg/g est à l'instant t est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$q_{ads} = (C_0 - C_e).\frac{V}{m} \qquad I.4$$

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

C_0: concentration initiale (mg/L) ;

Ce: concentration résiduelle à l'instant t (mg/g) ;

q_t : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

I.1.7.2 Modèle pseudo-second ordre :

Ce modèle développé par Y.S.Ho et G.Mckay en 1998 **[17]** traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-second ordre suit l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^{\ 2} \qquad I.5$$

Qui a pour solution :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \qquad I.6$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2}\right) q_e^2 + \frac{1}{q_e\ t} \qquad I.7$$

k_2 : constante de vitesse du second ordre ($mg.g^{-1}.min^{-}$)

Notons que k_2 et qe sont déterminés en traçant en fonction de t.

I.1.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire:

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire exactement le mécanisme de diffusion, Weber et Morris **[18]** ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra particulaire, décrit par l'équation I.9 :

$$q_t = K_d t^{1/2} + C' \qquad I.9$$

Avec

k_d: Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1}$).

C' ; constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_d et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.1.8 Classification des isothermes d'adsorption :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la

concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. Des auteurs (1974) **[19]** ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés. Ils correspondent aux formes principales d'isothermes généralement observées qui sont représentées dans la figure suivante.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes **[20]**:

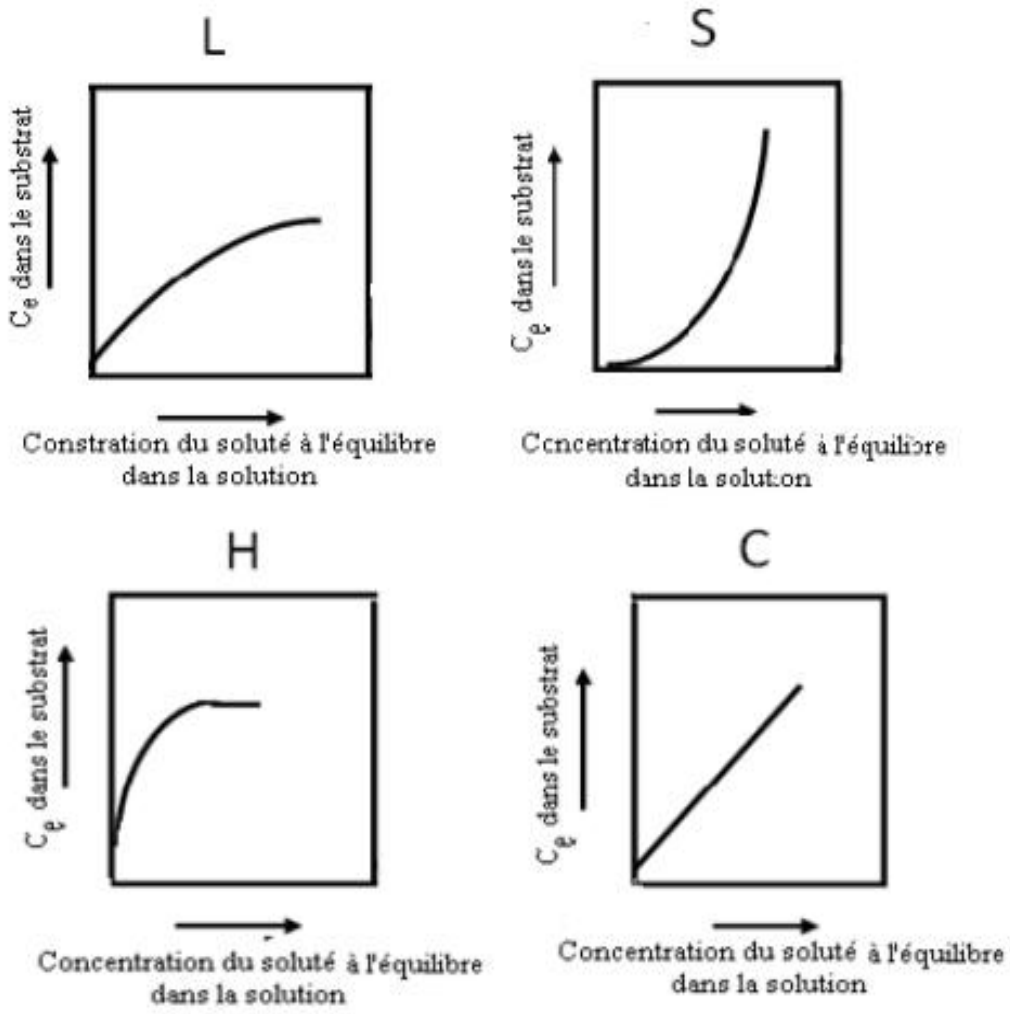


Figure I.3 : classification Isothermes d'adsorption

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

Le tracé des isothermes de type **C**« partition Constante »donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution « Kd ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant **[21].**

L'isotherme de type **L** « *Langmuir* » indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant **[21]**.

L'isotherme de type **H** « haute affinité» est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas spécial est différent des autres cas parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

Pour isotherme de type **S** «Sigmoïde » présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement **[21]**.

I.1.8.1 Modélisation de l'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

a) Modèle de Freundlich

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption

.Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir.

Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante **[22]:**

$$q_e = KC_e^{1/2} \qquad I.10$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

Ce : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de 1/n, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- 1/n = 1 l'isotherme linéaire de type C;
- 1/n>1 l'isotherme concave de type S;
- 1/n<1 l'isotherme convexe de type L;
- 1/n<<1 l'isotherme de type H.

Plus 1/n est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation suivent en $\ln q_e$ en fonction de lnCe permettent de déterminer K et n, selon la réaction suivante :

$$lnq_e = lnK + \frac{1}{n}\ln C_e \qquad I.11$$

b) Modèle de Langmuir :

L'équation du modèle de Langmuir initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité

maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant. L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante **[23]**:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \qquad I.12$$

Avec:

q_m: la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (1.13) en $1/q_e$ en fonction de 1/Ce permettent de déterminer q_m et b.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m}\frac{1}{C_e} \qquad I.13$$

I.1.8.2 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagne par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par l'équation suivante (I.14) de Van' Thoff [24].

$$logK_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad I.14$$

Avec

$$K_c = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \qquad I.15$$

Kc: constante d'équilibre;

ΔH: variation de l'enthalpie (cal/mole);

ΔS: variation de l'entropie (cal/mole K^{-1});

C_0: concentration initiale de l'adsorbat;

Ce: concentration a l'équilibre de l'adsorbat ;

T: température absolue (K);

R: constante des gaz parfait.

I.1.9 Supports naturels (bio sorption) [25]:

Depuis la mise en évidence des matériaux adsorbant vers la fin du 18éme siècle, la préparation et l'utilisation de ces matériaux dans divers domaines n'a cessé de se développer. Actuellement, on s'intéresse de plus en plus à l'environnement qui constitue le cadre de vie de la population et de ce fait, on vise souvent à éliminer les déchets d'origines diverses ou plutôt à les valoriser et rendre leur recyclage possible et économique.

I.1.9.1 Définition de la bio sorption :

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

Le terme général « Bio sorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs **[25]**.

I.1.9.2 Définition et origines des biosorbants :

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $Cx(H_2O)$ y. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des Noix…exc. [**21**, **25**]

I.1.9.3 Classification des biosorbants:

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

a) Biosorbants d'origine aquatique :

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car sont alors éliminés les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture **[25]**.

b) Biosorbants d'origine agro-industrielle :

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Cessant des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle [**25]**.

I.1.9.4 Propriétés des biosorbants :

a) Propriétés physiques :

- **La structure poreuse :**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en $m^2.g^{-1}$ et cm^3g^{-1} respectivement **[21].** Le tableau I.3 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule adsorbée dans une monocouche [**21**].

Tableau I.3 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Les biosorbants	**Sbet (m^2/g)**	**Vt (cm^3/g)**	**P (kg/m^3)**	
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	/	[26]
Noyaux d'olive	0,187	/	1,25	[27]
Déchet de mais	37-43	0,31-0.65	/	[28]
Coquilles de graine	614,01	0,4722	/	[29]

b) Chimie de surface :

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption. Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un adsorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique **[30]**.

c) la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose, tanin et lignine, insoluble dans l'eau. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe ligno-cellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes.

Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-poly phénol confèrent aux biosorbant une capacité d'adsorption importante. Cependant, lorsqu'il est présent à de très grandes proportions, il provoque la coloration de l'effluent à traiter.

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisée par les végétaux.

Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbant. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbant, pour être utilisée dans la rétention de polluants.

La cellulose est un glucide qui est un polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)$ *n* (*n* compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes.

La cellulose semble ne pas jouer un très grand rôle dans les mécanismes d'adsorption **[31]** ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques.

L'hémicellulose, polysaccharide plus complexe que la cellulose, peut aussi se retrouver dans le tissu de certains végétaux.

Chapitre II : Généralités sur les colorants

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes **[32].** Les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation **[33].**

II.1 Origine de la couleur :

C'est en 1876 que Witt [34] remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore. Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le Tableau II.1 répertorie quelques chromophores identifiés par Witt, 1876. La présence d'un groupe chromophore est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochromes alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochromes a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine ($-NH_2$) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochromes. Les chromophores sont donc des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non liantes ou des complexes de métaux de transition **[35]**. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau II.1 **[36].**

Tableau II.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante **[32**].

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
N=N : groupe azoïque	NH_2 : amino
N=O : groupe nitro	$NHCH_3$: methylamino
C=O : groupe cétonique ou carbonyle	$N(CH_3)_2$: dimethylamino
C=C : groupe vinyle	OH : hydroxyle
C=S : groupe thio carbonyle	OR : alkoxyl
C=S : sulfure	Groupes donneurs d'électrons

Tableau II.2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise **[36]**

Longueur d'onde absorbée (nm)	**Couleur observé (transmise)**
400(violet)	Jaune-verdâtre
425(bleu nuit)	Jaune
450(bleu)	Orange
490(bleu-vert)	Rouge
510(jaune-vert)	Pourpre
5 30(jaune-vert)	Violet
550(jaune)	Bleu nuit
590(orange)	Bleu
640(rouge)	Bleu-vert

II.2 Colorant [37] :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une

certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat**.**

II.3 Nature des colorants :

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm) **[38].** La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué [39]. Vue les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits «Chromophores » présentant des instaurations. La molécule qui les contient devient chromogène **.** Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits « auxochromes » **[38, 39].**

II.3.1 Groupements chromophores :

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons et/ ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée **[40, 41].**

Cette accumulation de chromophores conjugués facilitera les transitions et déplacera le maximum d'adsorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes et ainsi fera provoquer un effet bathochrome **[42].** Le phénomène inverse est appelé effet hypsochrome.

II.3.2 Groupements auxochromes :

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interférent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores tableau II.3 dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur. Ces groupes peuvent être :

1- Forts: c'est le cas des groupes « amino » ($-NH_2$) et « hydroxyde » (-OH) qui développent fortement les couleurs.

2-Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » ($-SO_3H$) et « Carboxyliques» (-COOH) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise.

Tableau II.3: Les principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores		Groupements auxochromes	
- azo	-N=N-	-amine primaire	$-NH_2$
- carbonyle	-C=C-	-amine secondaire	-NHR
- nitro	$-NO_2$	-amine tertiaire	$-NR_2$
- nitrozo		-hydroxyle	-OH
- N=O			

II.4 Propriétés des colorants [43]:

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (Chimique, ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaire pharmaceutiques, cosmétique, le textile, etc.…

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. L'absorption sélective d'énergie par les chromophores son responsables de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Ce sont principalement les doubles liaisons éthyléniques –C=C-, les groupements carbonyles –C=O, et les groupements azoïques –N=N-. La molécule qui les contient devient chromogène. Peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupement autochromes. La molécule chromogène n'a de possibilités tinctoriales que par l'adjonction des groupements auxochromes, de nature acide ou basique qui donnent des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités.

II.5 Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon plusieurs manières

II.5.1 Classification des colorants selon leurs natures [44]:

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique

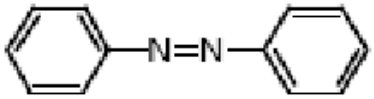
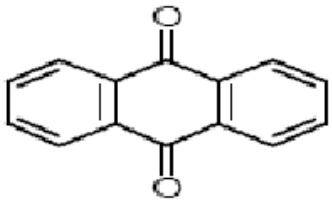
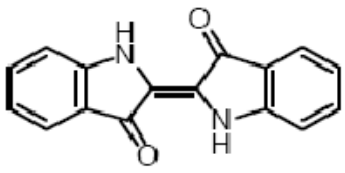
❖ **Colorants naturels**

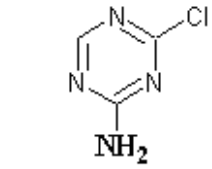
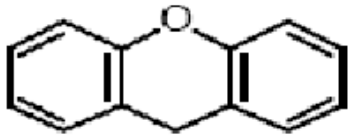
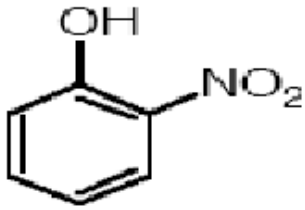
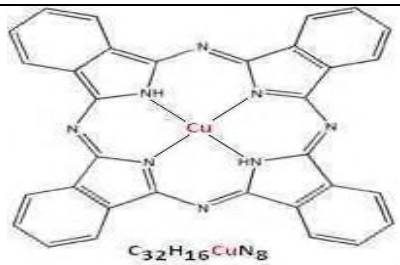
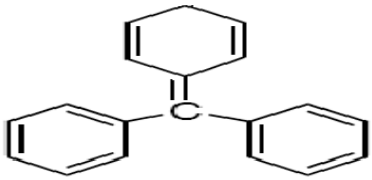
Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procèdes simples comme le chauffage ou le broyage.

❖ **Colorants synthétiques**

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final

Tableau II.4 : Classification chimique des colorants **[45].**

Colorant	**Caractéristiques et propriétés Générales**	**Utilisations**	**Structures**
Azoïques	-Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les mono azoïque, diazoïque, tri azoïques, ect -Toxiques, cancérogènes et récalcitrant au traitement biologique. -Constituent 50% de la production mondiale des colorants. -Se répartissent en colorants acides, basiques, directs être actifs solubles dans l'eau, dispersés….ect	-Teinture des fibres cellulosiques	
Anthraquinoniques	-Les plus importants après les colorants azoïques. -Forme générale dérive de l'anthracène. -Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino. -Couvre toute la gamme de muance jaune-orange-rouge. -Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise. - Teinture de textile	- Teinture de textile	
Indigoïdes	-Forme générale dérivée de l'indigo. -Résistance remarquable aux traitements de lavage. -Faible solidité à la lumière	- Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de Cuve	

Thiazines	-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.	Textile - médecine - pharmacie - peinture	 Monochlorotriazine
Xanthines	-Intense fluorescence. -Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines	- Teinture de textile - fongicide	
Nitrés et nitrosés	-Présence d'un groupe nitro (NO2) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). -Structure simple, très limite en nombre et relativement pas cher.	-Coloration de papier	
Phtalocyanines	-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. -Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles	- Colorants - pigments	 $C_{32}H_{16}CuN_8$ Phtalocyanine de cuivre
Polyméthinique	-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaine polyméthiniques. -Faible résistance a la lumière bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines).	- Colorants textile - Indicateur de pH	

II.6 Utilisation des colorants [46] :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car des nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).

- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques…
- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical…).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles

II.7 Aspect toxicologique :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

II.7.1 Toxicité sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés **[47]**. En effet, des chercheurs **[48]** ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.

II.7.2 Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [**49]**.

1- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues **[50]**.

2- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO_5 et la DCO diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse **[51]**.

II.7.3 Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source

d'alimentation importante de l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/l, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane **[52]**.

Le colorant ″noir de luxanthol G″ utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l.

II.8 Procédés d'élimination des colorants :

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas désagréable pour l'environnement mais ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés.

Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques (comme la décomposition microbienne…etc.) donnent des résultats non satisfaisants, du fait que beaucoup de colorant sont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé **[53]**. D'autres procédés physiques et chimiques, incluant l'adsorption, bio sorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide…etc. ; ont été largement étudiés et chaque technique présente des inconvénients, soit par rapport à la complexité, le cout élevé, la mauvaise rentabilité **[54]**.

a) Traitement physique

-Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation): processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [**55**]. Par ailleurs, la coagulation -floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé :

Leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

-Adsorption (sur charbon actif): l'adsorption est transfère de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants(Cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs, pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

-Osmose inverse, filtration: la filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique

Se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

-Filtration sur membrane : dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano-filtration ou encore l'osmose inverse.

b) Traitement chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique **[56]**.

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont:

-Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que, H_2O_2)

-Réduction (Na_2SO_4)

-Méthode compléxométrique

-Résine échangeuse d'ions

c) traitement biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories :Les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants **[57].**

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Cette étude est consacrée à la caractérisation de bio adsorbant et leurs applications à l'élimination de bleu méthylène (BM) en milieux aqueux.

L'étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques : la masse de bio adsorbant, le temps d'agitation, le rapport solide/solution, la concentration initiale du colorant et la température. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

III.1 Matériau utilisé (bio-adsorbant)

Les coques d'arachide ***(Arachishypogea L),*** est une légumineuse, appartenant à la famille de papilionacées**(Fabacées)**, dont la culture est répandue en climat tropical ou subtropical et qui fournit une matière grasse utilisée en huilerie. L'arachide est une plante annuelle bien que certaines formes soit vivaces. Les arachides sont de plantes autogames, de 30 à 70 cm de haut, érigées ou rampantes, à croissance continue dont le fruit mûrit en terre. Leur cycle végétatif est de 90 à 150 jours pour les variétés les plus tardives **[58]**

- **Graines**

La graine de cacahuète contient des protéines et elle est riche en acides gras non satures représentes par 60 % d'acide oléique et en magnésium. Elle est également bien pourvue en potassium, en fer, en phosphore et en vitamines (B, BZ, PP, E) **[59]**



Figure III.1: coques d'Arachide.

III.2.Préparation du matériau

Avant leurs utilisations, les coques d'arachide ont lavés à l'eau de robinet puis avec de l'eau distillée, après ils sont séchées à la température du laboratoire, broyées et finalement tamisés (Tamis à mailles ≤ 250 µm).Le mode de préparation du matériau suit l'organigramme de la figure III.2.

La caractérisation préliminaire du bio-adsorbants ainsi obtenu consiste à la détermination de l'humidité, et analyser par infrarouge.

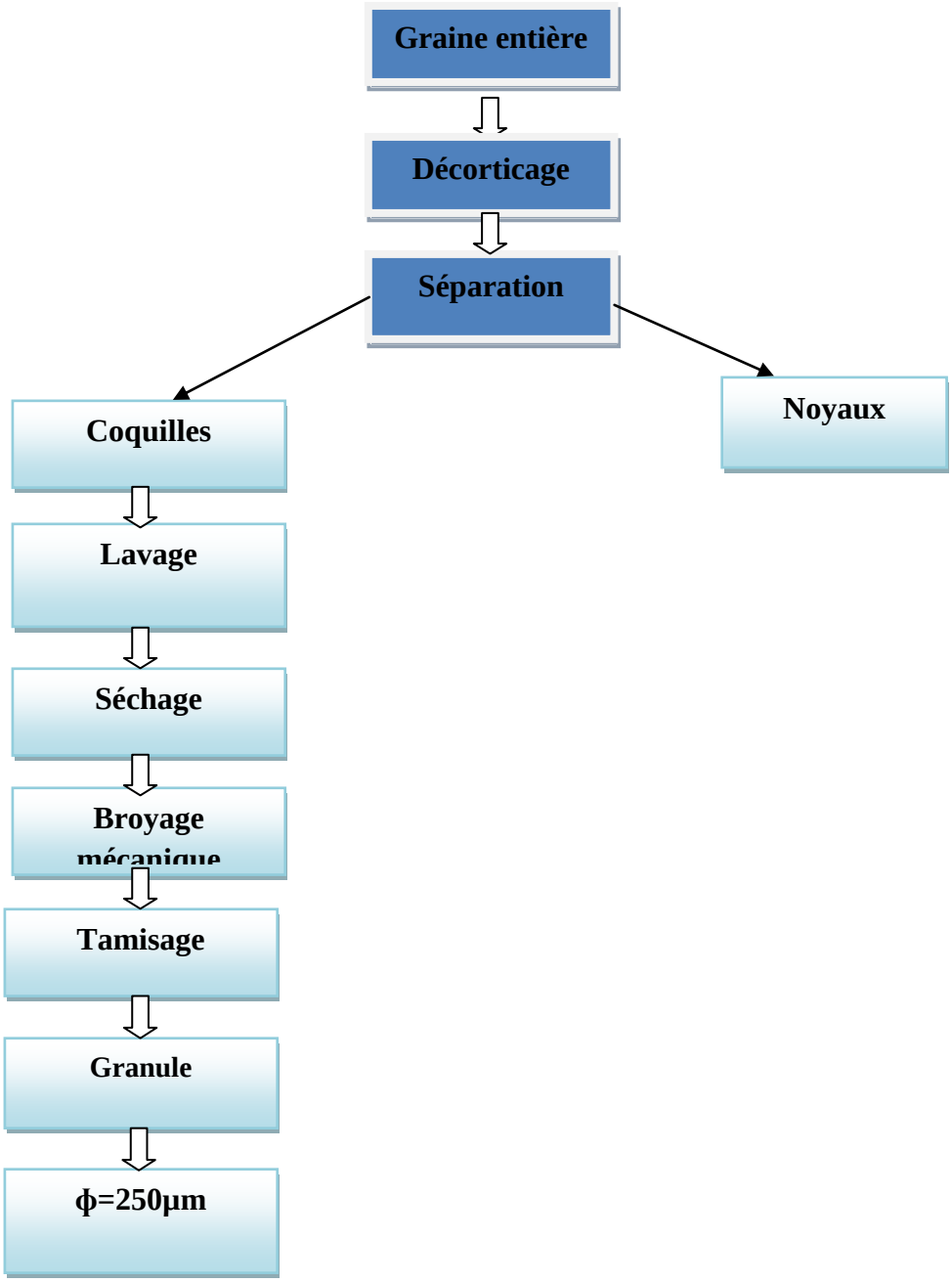


Figure III .2 : Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de préparation du matériau.

Le Lavage

Les coquilles obtenue sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu' à l'obtention des eaux de lavage claires.

Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé dans un laboratoire à température ambiante, pendant quelques jours. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.

Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, broyés à l'aide du broyeur.

Le Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à diamètres **250µm**. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs

III.3 Choix des colorants étudiés :

Le choix des colorants étudiés le bleu de Méthylène répond aux critères suivants : leur solubilité élevée dans l'eau.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM).C'est un dérivé de phénothiazine et est un colorant cationique, il existe comme une poudre verte foncée, il existe sous plusieurs formes hydratés monohydratè, dihydraté, trihydraté et pentahytraté le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable dans la réaction de réduction. Le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène **[60]**.

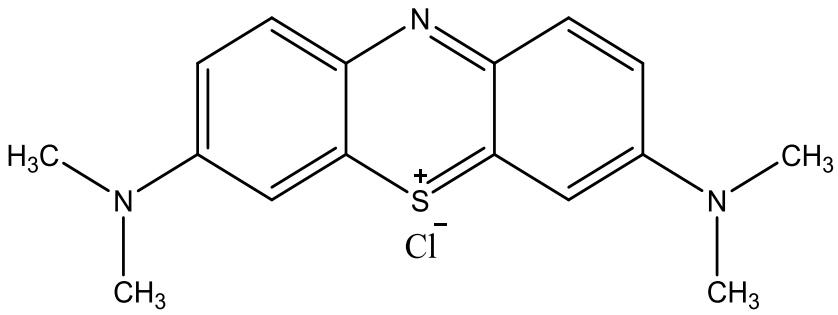


Figure III.3 : Structure chimique du bleu de méthylène **[60].**

III.3.1Utilisation de bleu de méthylène :

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé [60]:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;

- il accélère la réduction des méthémoglobines;

- un antiseptique, un antirhumatismal

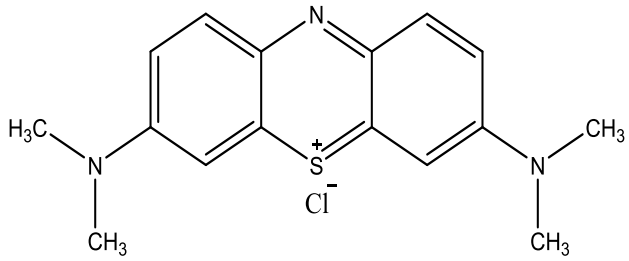
- coloration du coton, bois, soie et papier

- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses

- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

Le tableau II.5 regroupe les propriétés physicochimiques du bleu de Méthylène.

Tableau III.1 : propriétés physicochimiques du bleu de Méthylène.

Bleu de méthylène	
Fournisseur	MERCK Eurolab S.A
Couleur	Bleu foncé
Odeur	Presque inodore
Nomenclature selon l'IUPAC	Chlorure de bis-(dimethylamino)-3,7 phenzationium
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,85 $g.mol^{-1}$
Température de fusion (°C)	180 °C
Densité volumique à 20 °C (g /cm^3)	400-600 kg /m^3
La longueur d'onde maximale	666 nm
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	50 g /l

Risque

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu ou pas toxique, mais ne doit être en aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tache facilement la peau et les vêtements.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux .L'exposition aigue à ce produit causera **[60]:**

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux,

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque

- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

Conservation

Il se conserve au moins un an en flacon bien fermé.

III.4 Caractérisation du bio-adsorbant :

III.4.1.Humidité :

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On met 1 g du biosorbant dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese. Le taux d'humidité (% H) est calculé par la formule suivante **[61]:**

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

Avec :

m_1 : masse du biosorbant avant étuvage (g).

m_2 : masse du biosorbant après étuvage (g).

III.4.2.Dosage par spectrophotométrie :

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Cette méthode d'analyse est intéressante, car elle permet de travailler sur des faibles quantités de substance. La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

a) Spectrophotomètre UV-Visible

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes (figure III.1): la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.

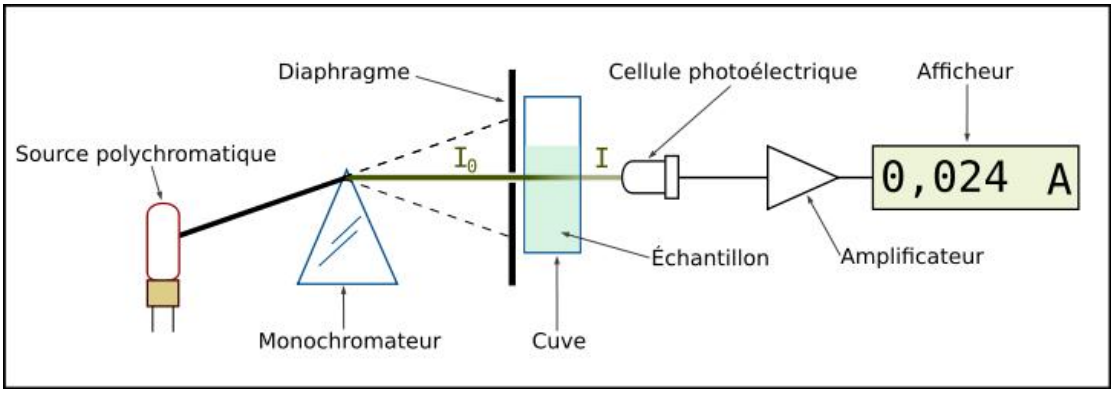


Figure III.4: Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre **[62].**

- Une Source de lumière visible.
- Un monochromateur permettant de générer à partir d'une source, de la lumière visible. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche.
- Une cuve contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1 cm du trajet optique en général). La condition principale de la cuve est transparente aux radiations d'étude en plastique ou en quartz.
- Une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- Un détecteur ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.
- Un appareil de mesure ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur

- **Loi de Beer-Lambert :**

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C : la concentration du corps adsorbant et l : l'épaisseur de la cuve. **[63].**

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon l C \qquad \text{III. 2}$$

I_0: Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution à analyser.

ε: Coefficient d'absorption molaire en ($mol^{-1}.cm^{-1}$) (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

l: Epaisseur de la cuve (cm).

T : Le facteur de transmittance.

III.4.3. Spectrophotomètre IR :

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels des matériaux adsorbants préparés et aussi pour déterminer la présence ou non de la matière organique dans les biosorbants après adsorption. Les spectres d'adsorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre de l'infrarouge (IR-Prestige-21) dans de domaine de fréquences compris entre 4000 et 400 cm^{-1}. L'analyse infrarouge s'effectue sur des pastilles de KBr en respectant les étapes suivantes **[64]:**

- Les échantillons et le KBr sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation pour sécher.
- 100 mg de KBr et 50 mg d'échantillon sont broyés finement dans un mortier en Agathe
- Une fois le mélange pastillé est soumis directement à l'analyse IRTF

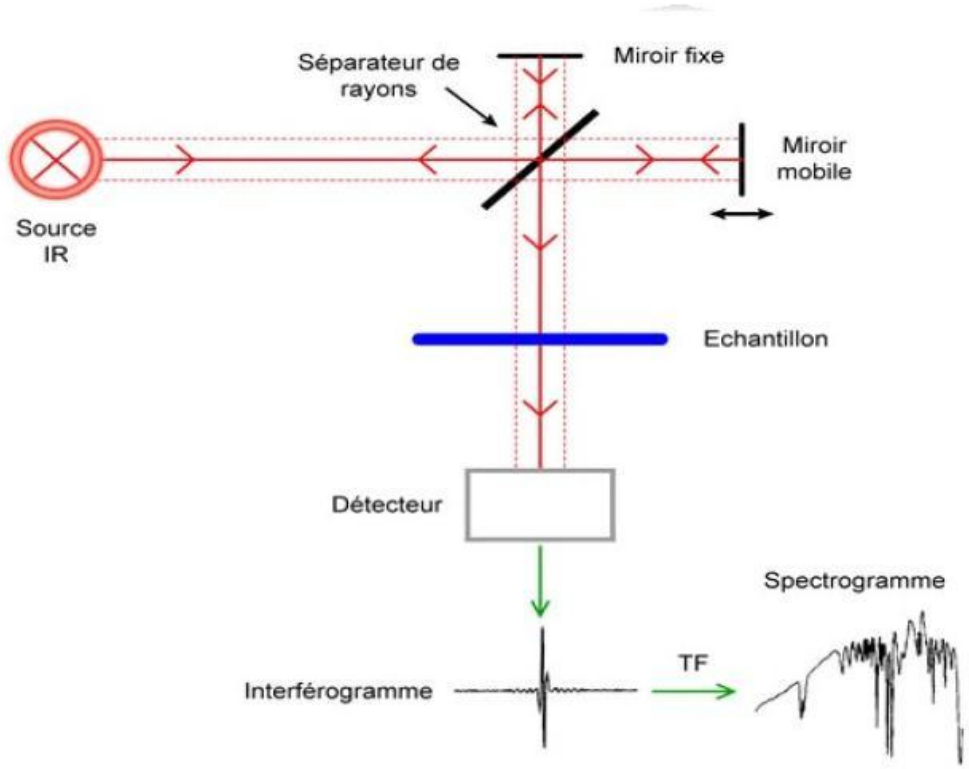


Figure III.5 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge **[64].**

III.4.5Réalisation de l'adsorption :

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 50 ml de la solution aqueuse du colorant (BM), et une masse bien déterminé de la phase solide(bio-adsorbant), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé puis suivie par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 15 min à 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

III.4.6Détermination de λmax :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé **(λmax)** pour laquelle l'absorbance est maximale.

Une concentration de 10 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 150mg/L) est choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

III.4.7Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 150 mg/L.

III.4.8L'influence de pH sur l'adsorption :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux. Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation du bleu de méthylène) et le mécanisme d'interaction entre le colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution.

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HNO_3 pour acidifier ou de NaOH pour alcaliniser le milieu.

III.4.9.Influence du temps de contact :

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint dans le but de déterminer les différents points constituants l'isotherme ainsi que sa nature.

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, les prélèvements se font en t= {10,20, 30, 45, 60,90 min}.

III.4.10.Effet du rapport solide /solution (m/v) :

Les expériences des réactions sont suivies à (20 °C) pour une concentration initiale constante du colorant (C_0 = 150 mg/L) et pour des rapports (m/v) variables du bio adsorbant compris entre 0,1 et 1 g/L. Le temps d'agitation est fixé à 60 min après l'optimisation le temps du contact.

III.4.11.Effet de la concentration initiale du colorant (C_0) :

Des volumes de 50 ml de concentrations différentes de colorant allant de (20 à 150 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 0,05g de l'adsorbant (m/v =1g/L). L'agitation est maintenue pendant 60 min.

III.4.12.Effet de la température :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but de comprendre le phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les coques d'arachide, nous avons effectué des expériences de décoloration en variant la température des solutions colorées de 25 ,35 et 45 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 50 ml à la concentration de 150et 100 mg/L, avec une masse de 0,5 et 0,6 g de bio adsorbant. Ces mélanges sont maintenus sous agitation pendant une durée de 60 min.

III.4.13Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Pour connaitre le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Deux modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre ont été appliqués dans cette étude. L'applicabilité de ces modèles est testée par a construction des formes linéaires pour chacun le coefficient de corrélation (R^2) des droites de régression est déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

III.4.14Principaux modèles d'isothermes :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée (voir la partie théorique).

III.4.15 Evaluation du rendement d'adsorption :

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption qt (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R\% = \frac{(Ci - Ce)}{Ci}.100 \quad \text{III.3}$$

Où

R % : rendement d'adsorption

Ci et Ce : sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre.

Chapitre VI: Résultats et discussions

Le but de ce travail est d'étudier les caractéristiques de déchet organique issu d'un déchet ménager, puis l'évaluer comme des bio-adsorbants naturels pour l'enlèvement d'un colorant, le bleu de Méthylène à partir des solutions aqueuses. Les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse des matériaux bio-adsorbants, la température milieu et la cinétique d'adsorption des colorants sont examinés

IV.1 Humidité :

La valeur de taux d'humidité de coques d'arachide est faible ne dépasse pas le 4%. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C.

Nous constatons aussi que cette valeur met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les coques d'arachide

IV.2.Analyse par spectrométrie Infrarouge :

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformé de Fourier, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr .Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

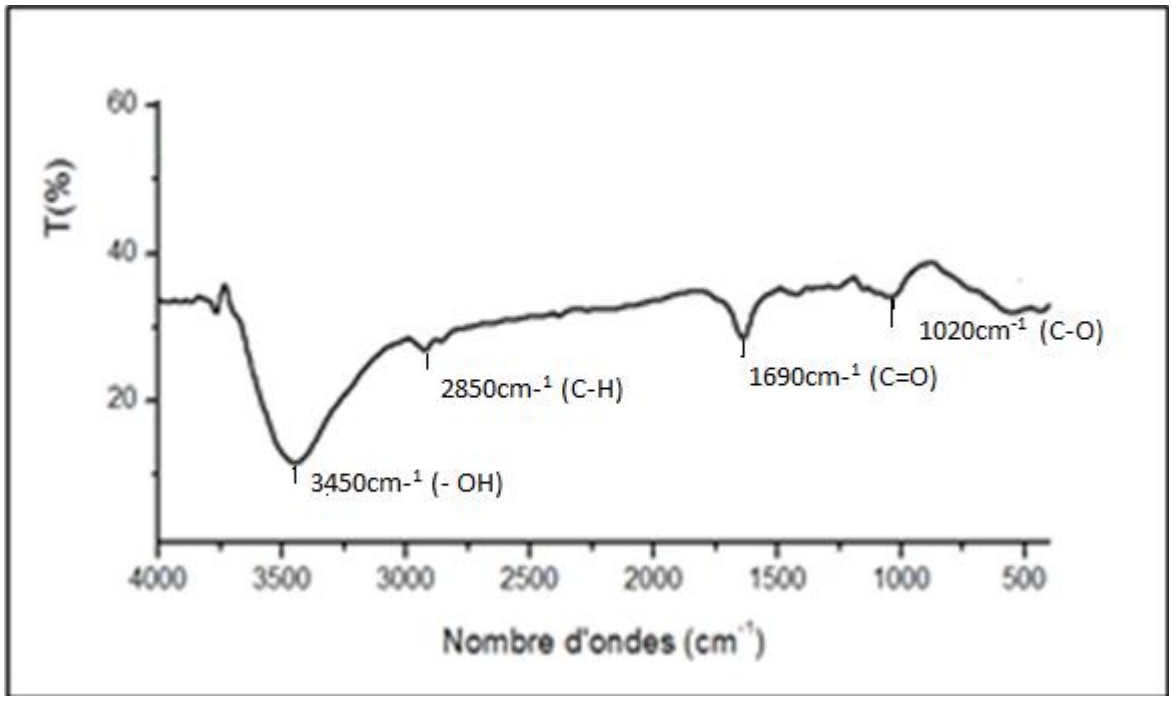


Figure IV.1.Spectre IR de bio-adsorbant brute

L'examen des spectres IR de biosorbants (figure IV.1) présente une forte large bande d'adsorption centré à 3450 cm^{-1} qui est du à l'élongation des groupements hydroxyle (-OH) alors que celle centré à 2850cm^{-1}est attribué à l'élongation des groupements C-H, la bande d'adsorption à 1690 cm^{-1} représente les groupements C=O Carbonyles des fonctions Acide carboxylique, Aldéhyde et esters. La présence d'une bande à 1020 cm^{-1} correspond à l'élongation du groupement C-O.

IV.3 Détermination de λ_{max}:

Une concentration de 10 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant.

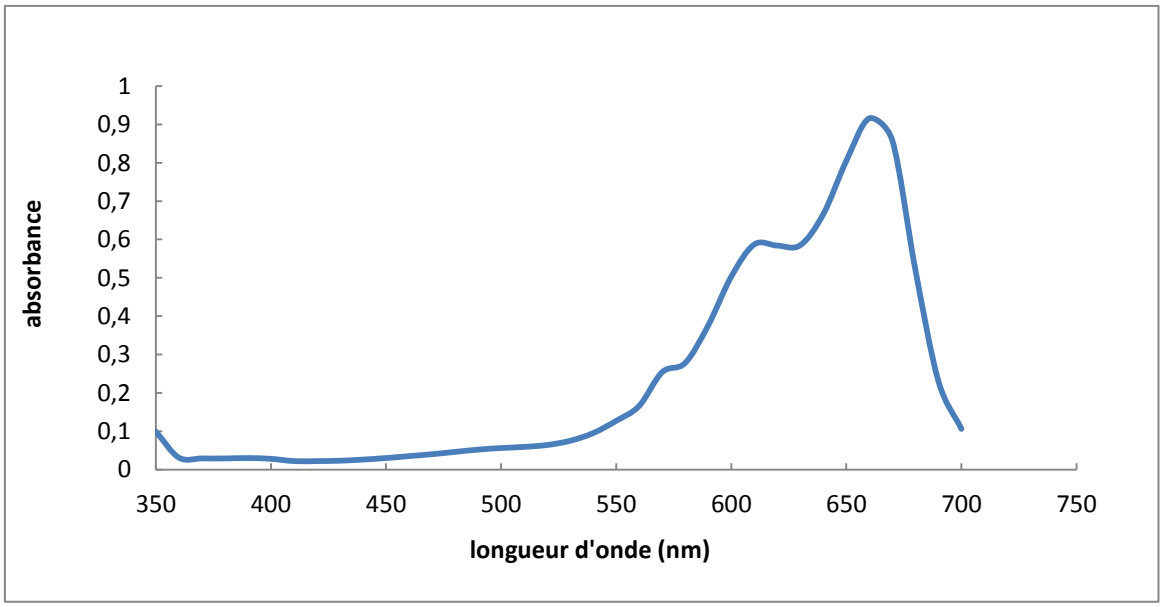


Figure IV.2: Détermination de λ_{max} du colorant

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption à 660 nm. Cette bande est celui de λmax pour laquelle l'absorbance est maximale.

IV.4 Courbe d'étalonnage :

Pour effectuer la courbe d'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 150 mg/L.

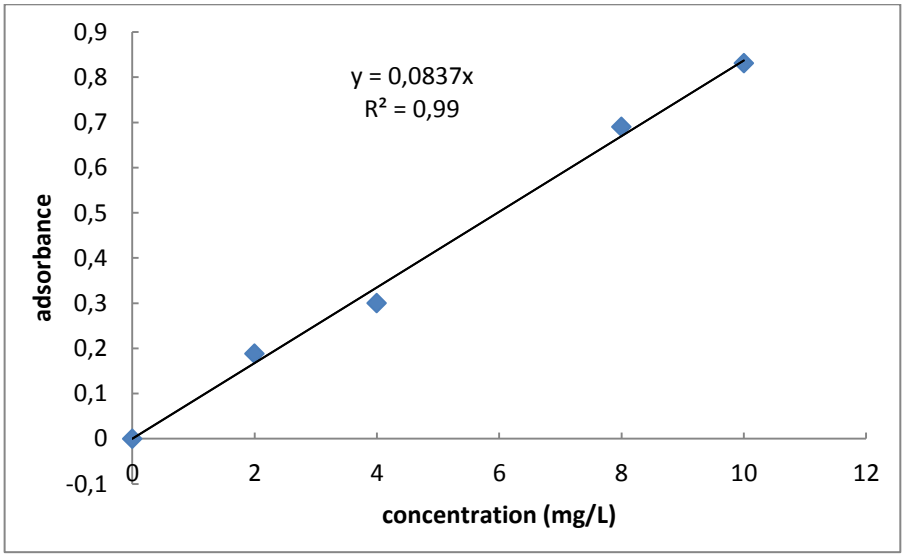


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 10 mg/L, la courbe d'étalonnage de bleu méthylène est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcule de régression nous donne la droite optimale d'équation : Y = 0,083 X, avec le coefficient de régression R^2 égale à 0,99.

IV.5. Influence de pH :

L'influence de pH sur le milieu de colorant de bleu de méthylène à 150 mg/l est représentée sur la figure suivante :

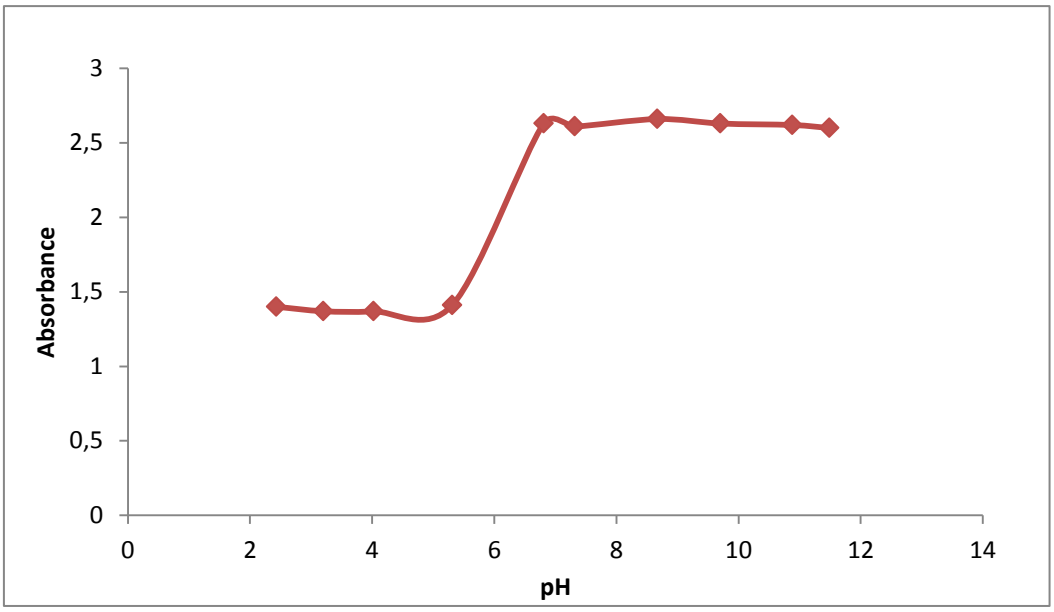


Figure IV.4 : Effet du pH sur le milieu de colorant de bleu de méthylène

La figure IV.4 montre que le pH du milieu qui contient le BM joue un rôle important sur la décoloration de la solution. La valeur de l'absorbance sur l'intervalle du pH de 2 à 5 est de l'ordre 1,5 et puis il l'augmente presque deux fois de sa valeur en milieu acide, il prend une valeur d'environ 3 sur l'intervalle du pH de 7 à 12 (dans milieu neutre et basique). On peut dire que la décoloration de BM se fait uniquement dans un milieu acide.

IV.6 Effet de concentration initiale :

L'effet de concentration initial a été examiné pour le biomatériau sur l'intervalle qui varie entre 20 et 150 mg/L (avec le temps d'équilibre égal à 60 min) est représentée dans la figure IV.5 :

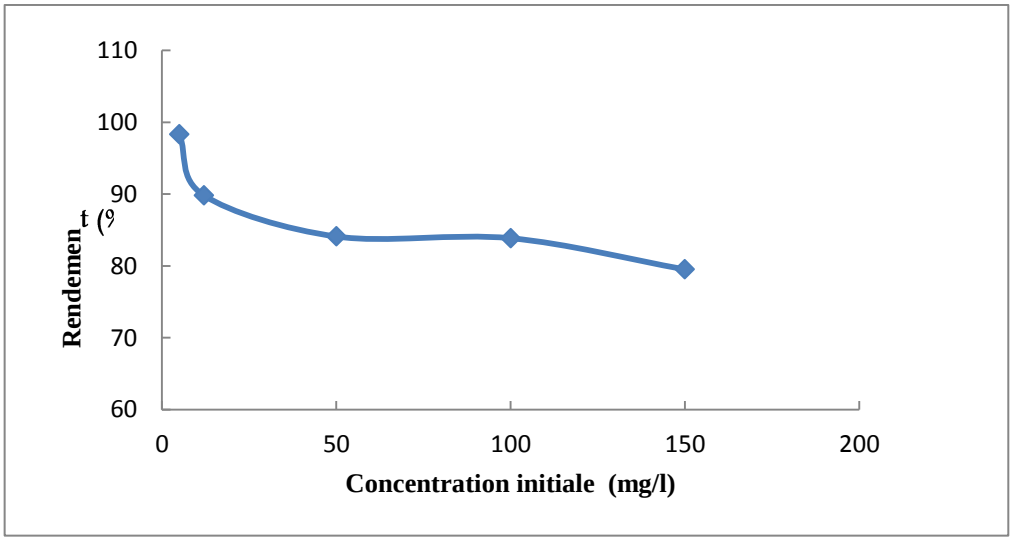


Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale de BM sur le rendement de l'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV.5), nous constatons que le rendement d'adsorption décroit avec l'augmentation de la concentration de BM dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

IV.7Influence de la masse du support (masse de bio-adsorbant):

La Figure IV.6 représente l'adsorption de bleu de méthylène sur les coques d'arachide a été étudiée en variant la quantité du support de 0,1 à 1g. Pour une concentration de 50 ; 100 et 150mg/L de BM. Donc nous présentons l'évolution du rendement d'adsorption de BM en fonction du temps de contact à différentes quantités du support

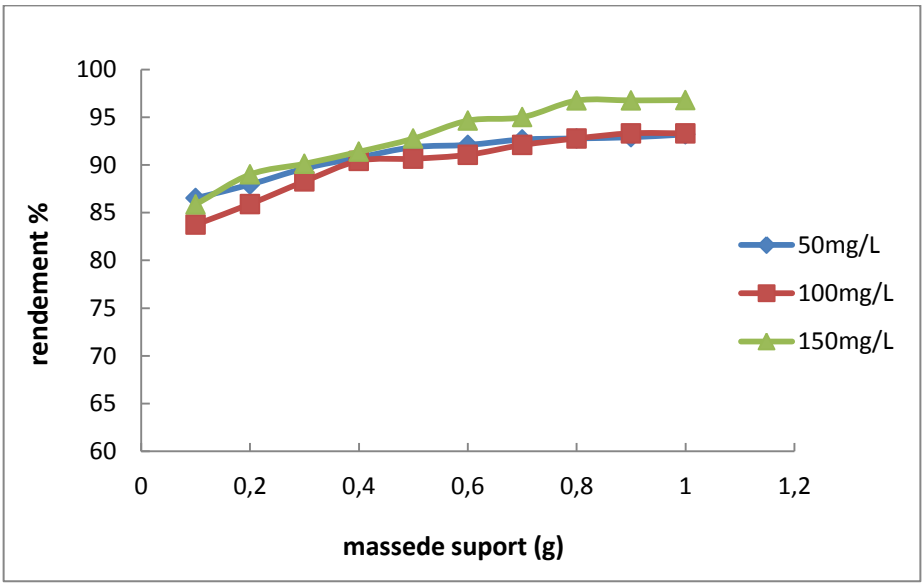


Figure IV.6: Effet de masse de support sur le BM

Nous constatons que les pourcentages d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant à différentes concentrations de BM (50mg/l ; 100mg/l et 150 mg/l). Cela est attribué à l'augmentation de la surface de contact et à la disponibilité des sites actifs **[65].** La stabilisation d'adsorption de BM est enregistrée pour une masse d'environ ou égale à 0,6 g.

IV.8 Effet de temps de contact :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps de contact pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à une concentration initiale de BM est de 150 mg/l, avec différentes masses de bio-adsorbant. Le volume de la solution est maintenu toujours constant à 50 ml.

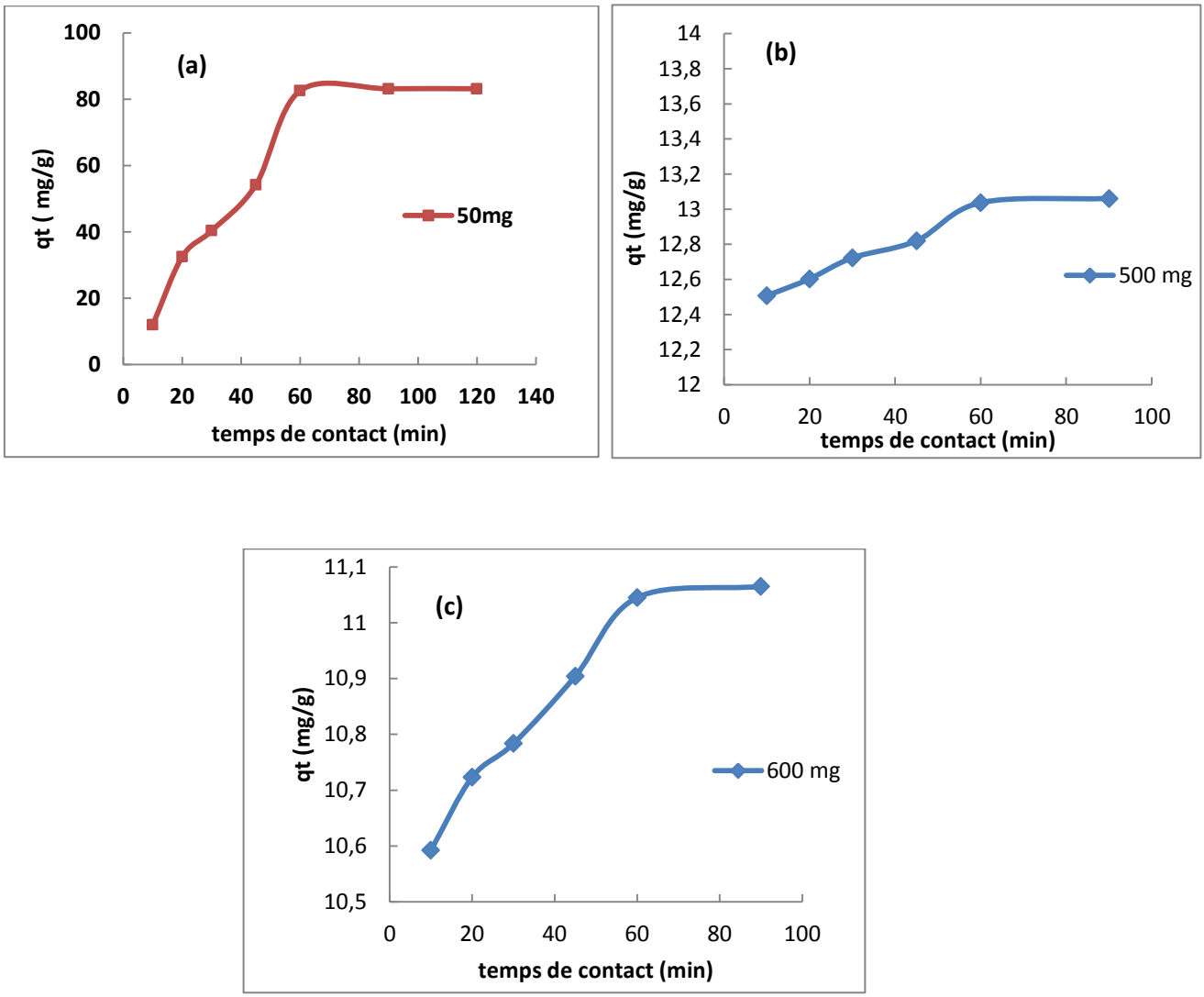


Figure IV.7:Effet du temps de contact à :(a) : 50mg ; (b) :500mg ; (c) :600mg

D'après la figure IV.7, on constate que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 min. Les résultats montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente.

IV.9Modélisation de la cinétique:

- ✓ **Modèle cinétique du pseudo premier ordre :**

Le tracé log $(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente égale à $k_1/2{,}303$ et une ordonnée à l'origine égale à log (q_e) (figure IV.8) qui nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e.

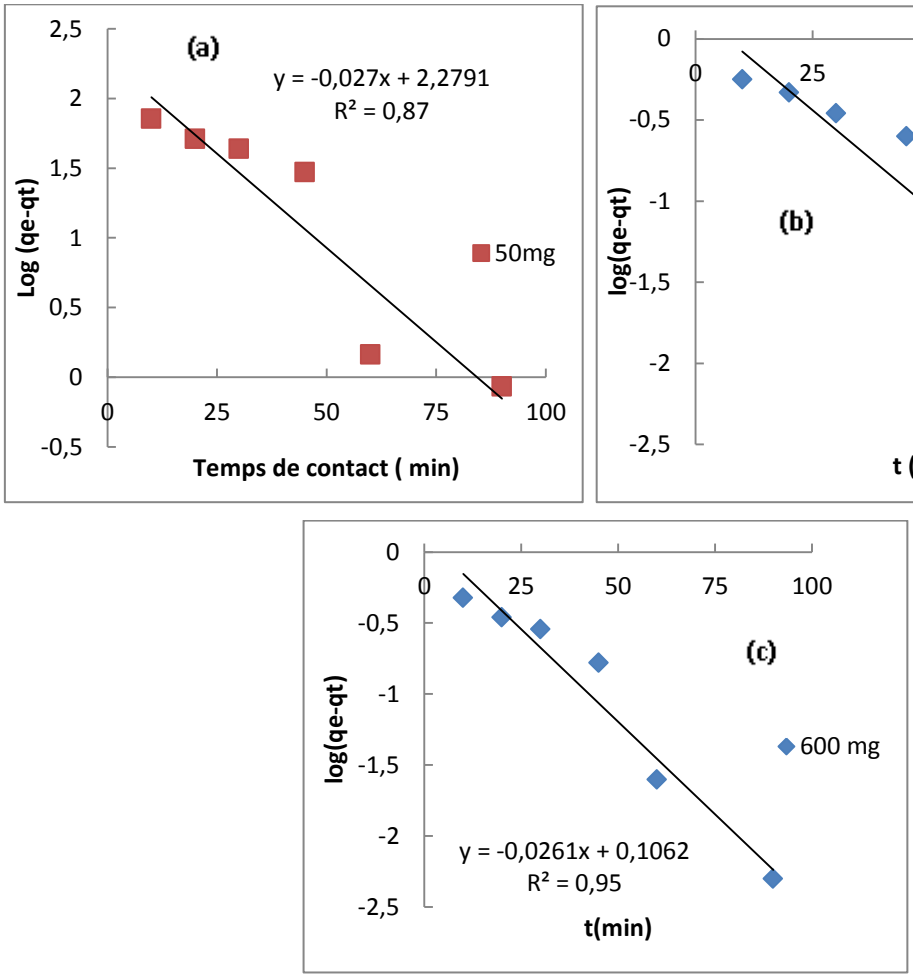


Figure IV.8 : Cinetique du pseudopremier ordre :(a) :50mg ,(b) :500mg et (c) :600mg.

✓ **Cinetique du pseudo seconde ordre :**

Le tracé de t/q_t en fonction du temps(t)donne une droite de pente égale à $1/ q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2.Q_e^2}$ comme le montre dans la figure IV.9.Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e.

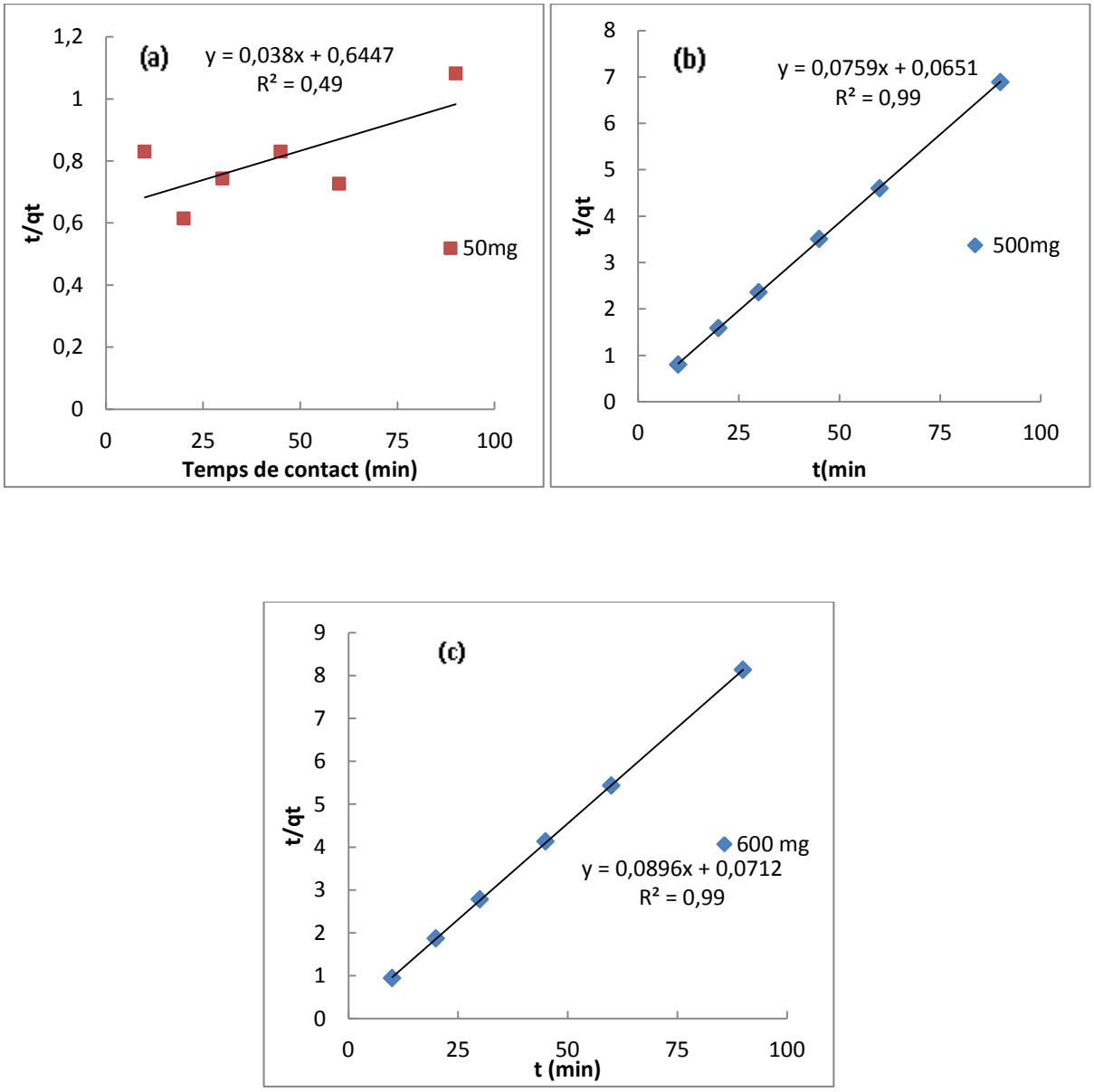


Figure IV.9 : Cinetique du pseudoseconde ordre (a) :50mg ,(b) :500mg et (c) :600mg.

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant.

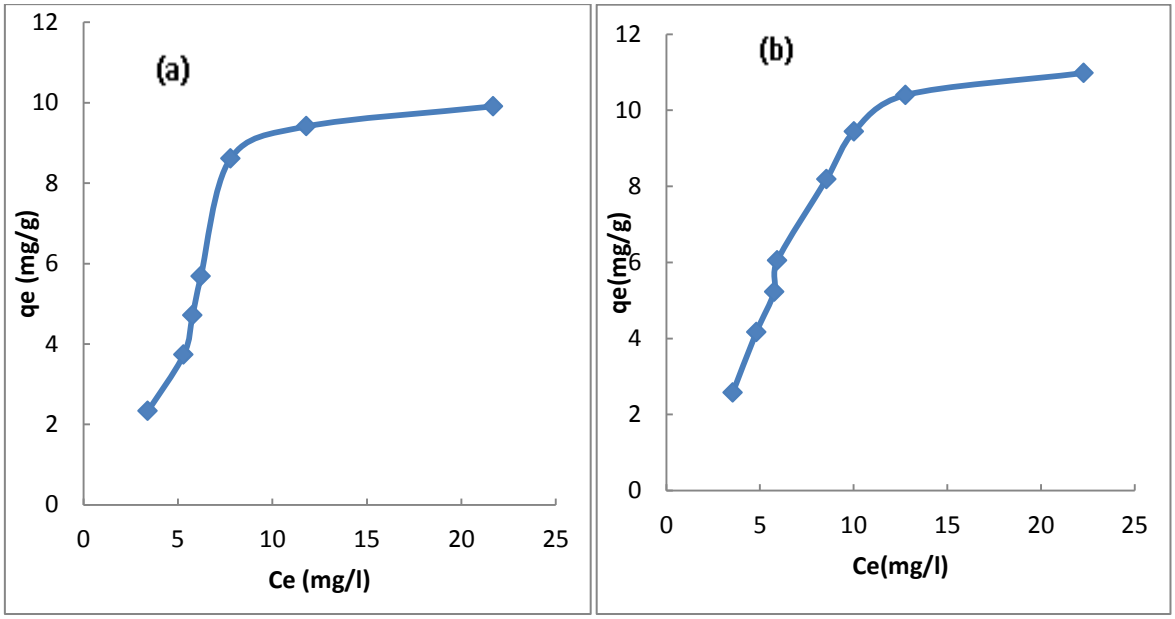
Colorant BM	qe (exp) mg/g	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		qe (cal) (mg/g)	K_1	R^2	qe (cal) (mg/g)	K_2	R^2
m = 50g	**36.4**	**190.15**	**0.062**	**0.87**	**26.31**	**0.002**	**0,49**
m = 500g	**13.03**	**1.45**	**0.055**	**0.93**	**13.51**	**0.084**	**0,99**
m = 600g	**11.06**	**1.27**	**0.060**	**0.95**	**11.23**	**0.11**	**0,99**

Les résultats Obtenus par la modélisation à différent types sont récapitulés sur le Tableau IV.I. Nous remarquons que le modèle de pseudo seconde ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant et qui représente un bon coefficient de corrélation (R^2). De même les valeurs de qe calculées par le modèle de pseudo seconde ordre sont très proche à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

IV.10 Isotherme d'adsorption :

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche.

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant.



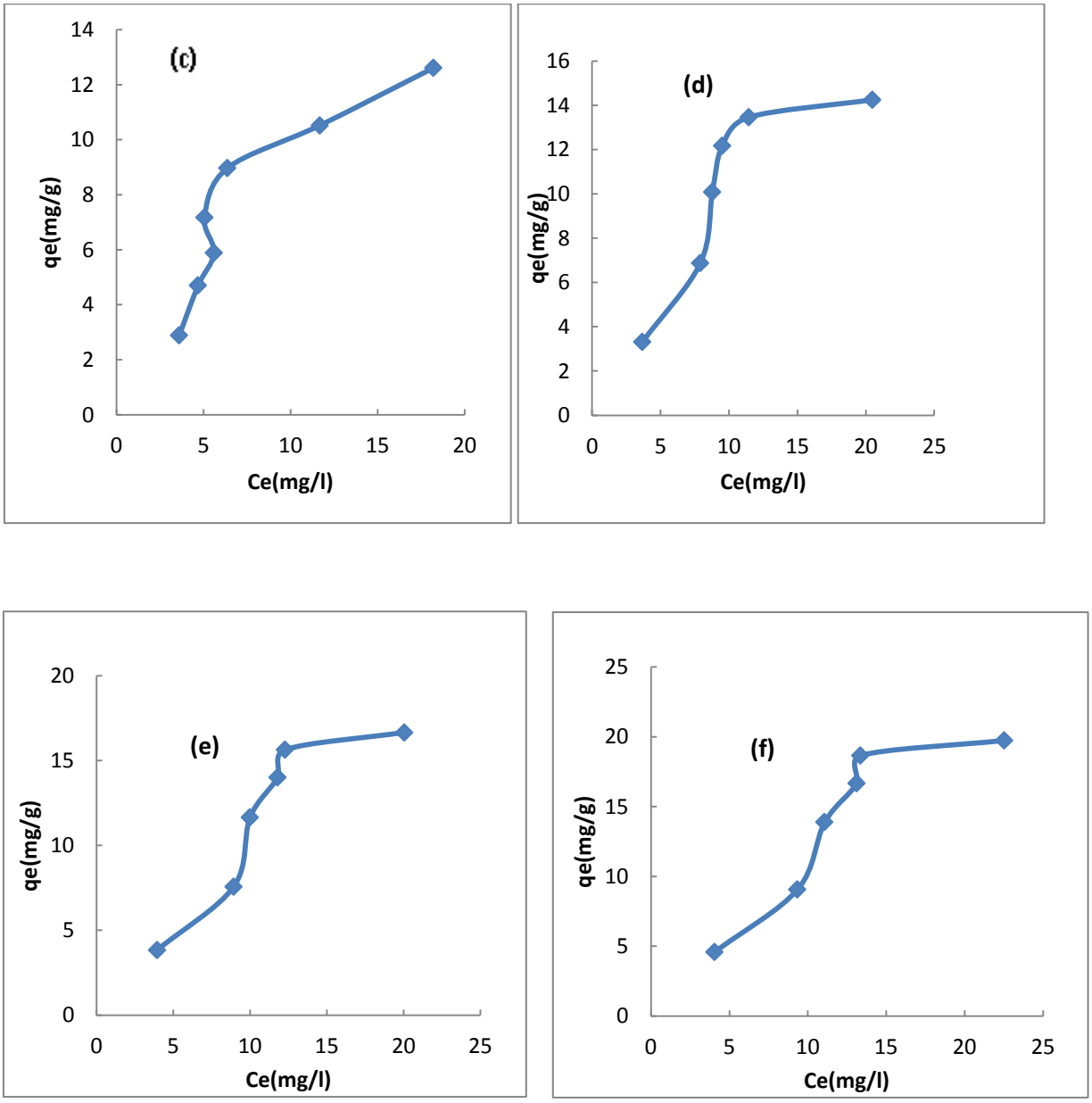


Figure IV.10 : Isothermes de sorption de colorant par le matériau à déférents masse (a) :1g, (b) :0.9g, (c) :0.8g, (d) :0.7g, (e) :0.6g et (f) :0.5g.

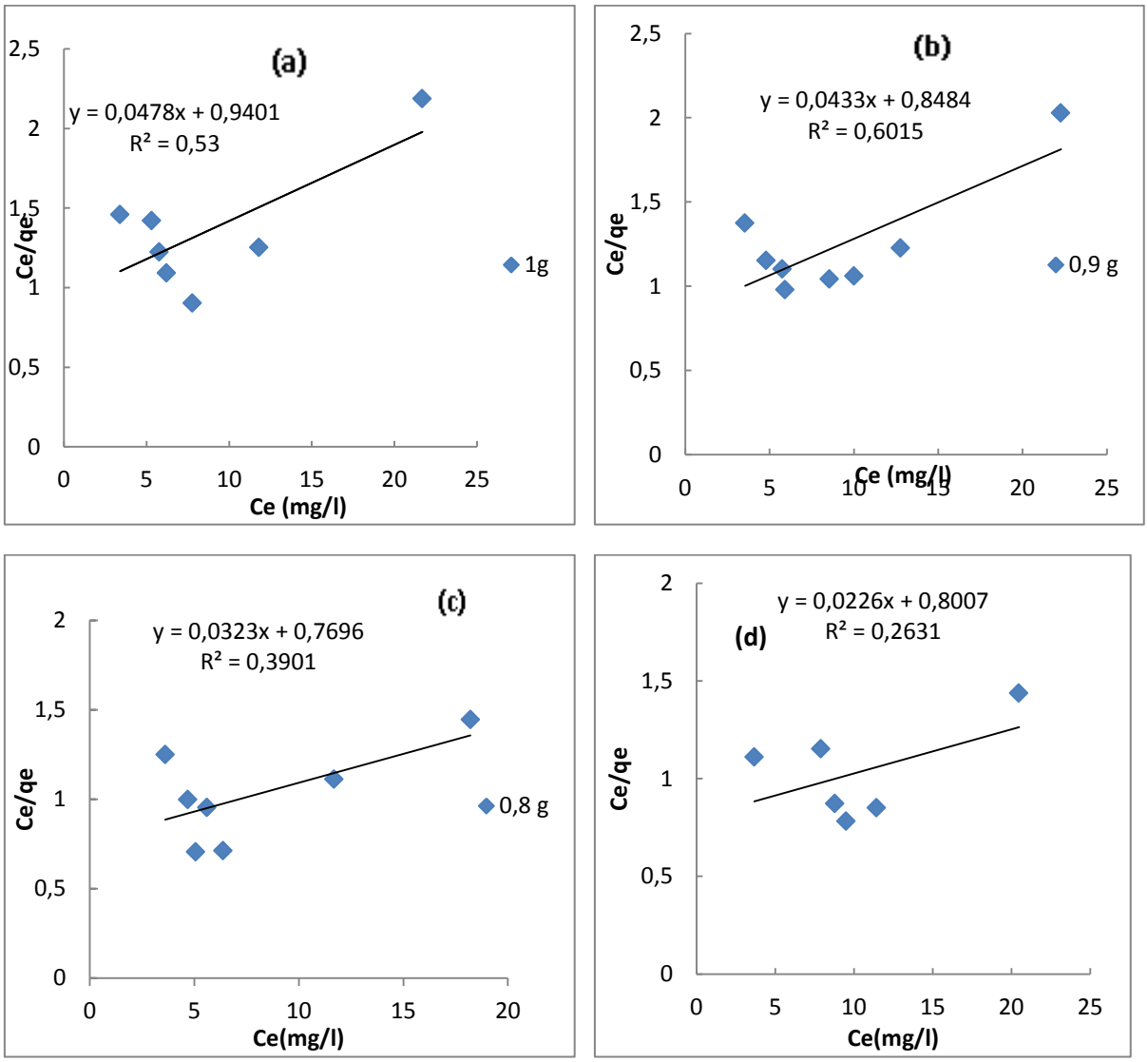
Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation remarquable. D'après l'allure de ces courbes (la figure IV.10). Nous pouvons dire que ces isothermes sont de type L selon la classification [19]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption.

IV.10.1 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption du colorant cationique (coques d'arachide) par différentes masses de bio-adsorbant. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

- ✓ **Modèle de Langmuir :**

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, est exploitée sous la forme linéaire (Ce/qe= f(Ce)) est représentée sur la figure IV.11.



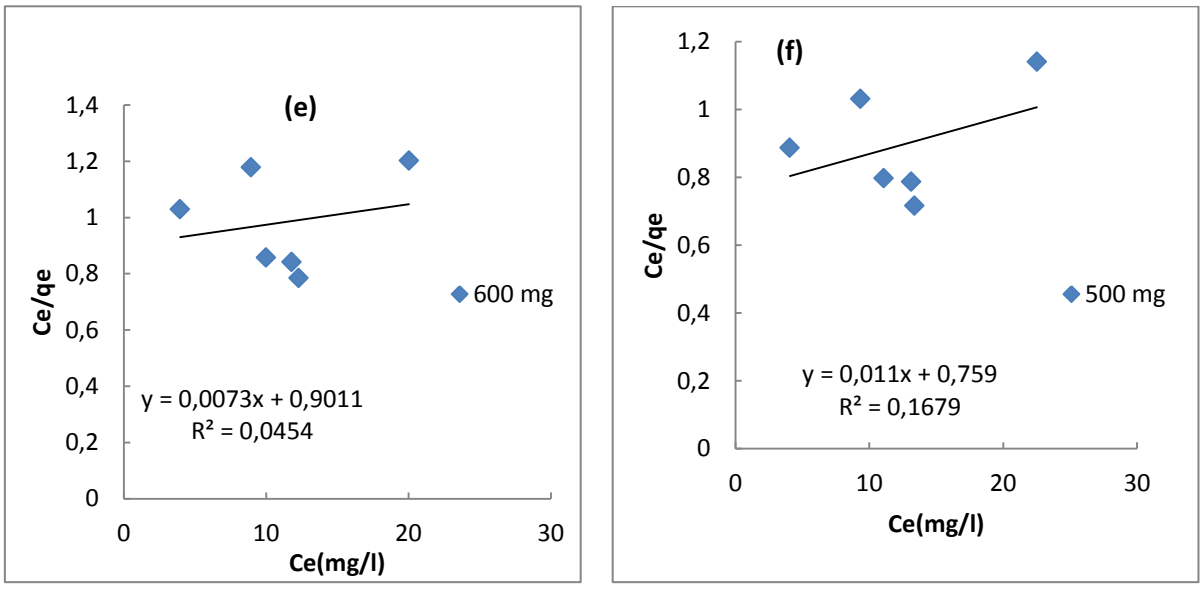
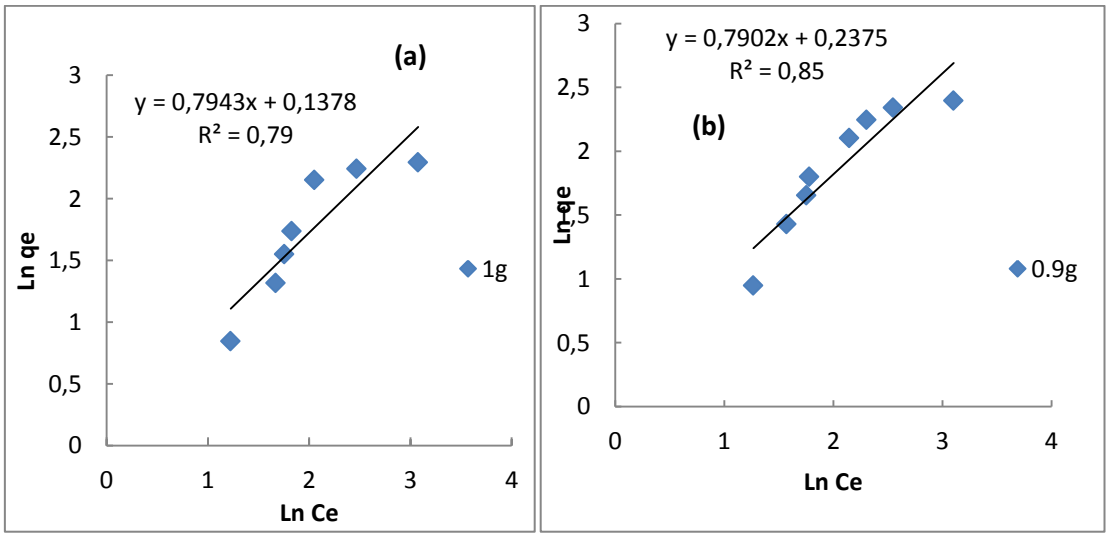
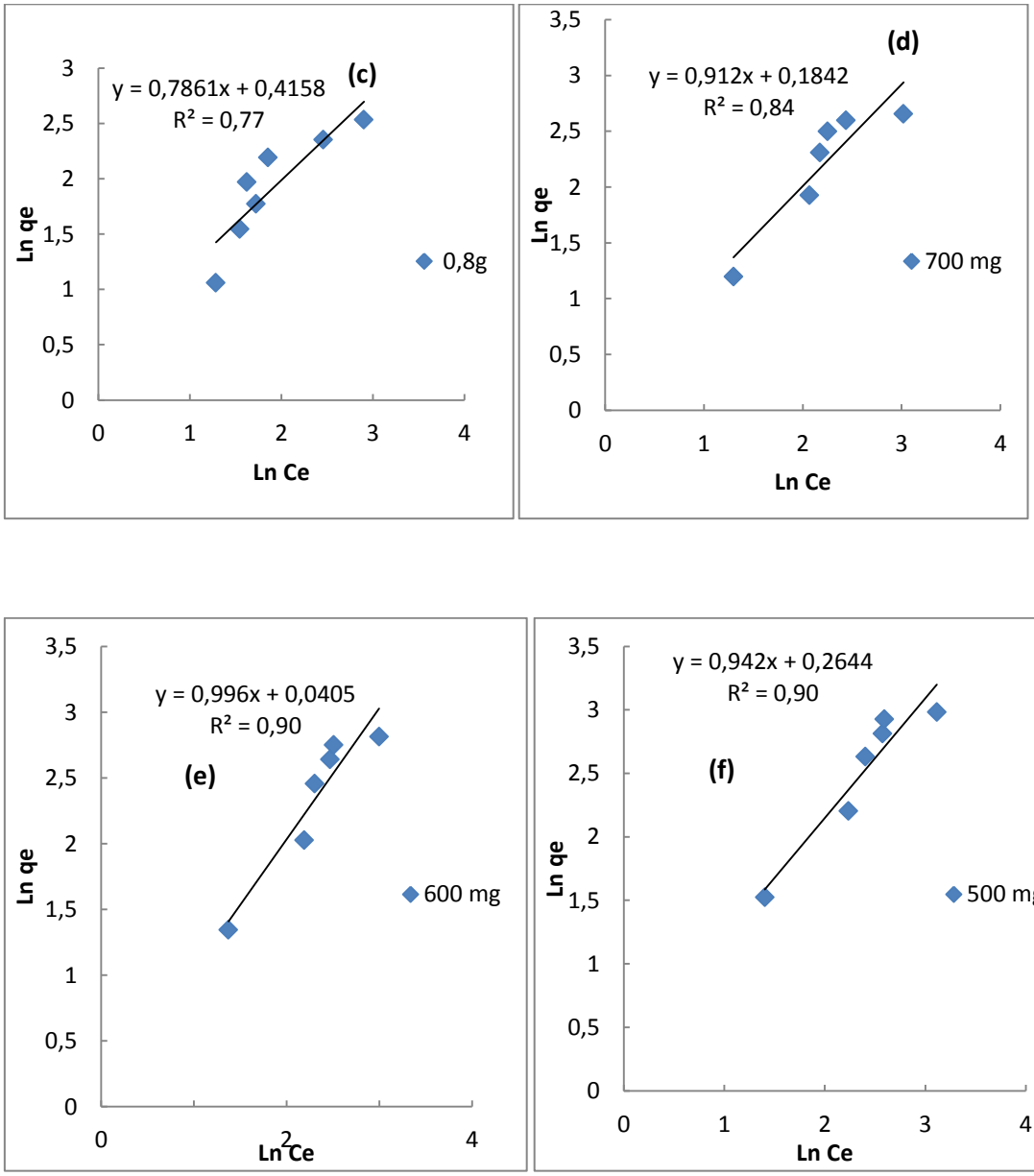


Figure IV.11 : Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir à déférent masse (a) :1g, (b) :09g, (c) :0.8g, (d) :0.7g, (e) :0.6g et (f) :0.5g.

✓ **Modèle de Freundlich**

La représentation graphique de ln (q_e) en fonction de ln(C_e) pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les coques d'arachide est une droite dont la pente est 1/n et d'ordonnée à l'origine ln(K_F) comme montre la Figure IV.12.





(e) (f)

Figure IV.12 : Transformées linéaires de l'isotherme de Freundlich à différentes masses : (a) : 1g, (b) :0,9g, (c) : 0,8g, (d) :0,7g, (e) :0,6, et (f) :0,5g.

Tableau IV.2 : Constantes du Freundlich & Langmuir :

Masse de bio-adsorbant (g)	Freundlich			Langmuir		
	n	*Kf*(L/g)	R^2	*qm*(mg/g)	*b* (L/g)	R^2
0.5	1.06	1.30	0.903	90.90	0.014	0.167
0.6	1.00	1.04	0.894	142.85	0.007	0.045
0.7	1.09	1.20	0.835	45.45	0.027	0.263
0.8	1.27	1.51	0.77	31.25	0.0416	0.390
0.9	1.25	1.26	0.85	23.25	0.05	0.601
1	1.25	1.14	0.79	20.92	0.508	0.53

A partir des résultats obtenus, nous constatons que les valeurs du coefficient de corrélation obtenues à partir de modélisation de Freundlich sont excellentes que par la modélisation de Langmuir. A cet effet, nous pouvons dire que l'adsorption du colorant cationique obéit au modèle de Freundlich.

IV.11 Effet de la température du milieu

La variation de la température du milieu sur l'élimination de BM par bio-adsorbant à différentes masses (500 mg et 600 mg) en fonction de la concentration du colorant (100 mg/l et 150 mg/l) est représentée sur la figure (IV.13).

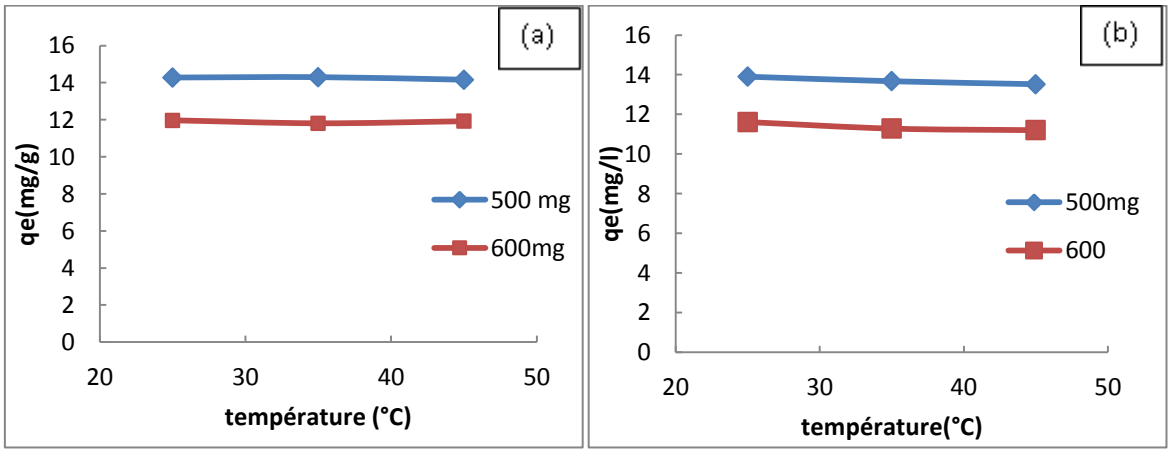


Figure IV.13 : effet de la température à déférentes concentration ; (a) :100mg/l ;(b) :150mg/l.

Nous n'observons aucune influence de la température sur l'adsorption du colorant d'après la **figure IV.13.** A cet effet, nous pouvons dire que l'adsorption du colorant (BM) par le bio matériau n'est pas favorisé par l'augmentation de la température du milieu.

Les résultats obtenus à différentes températures nous permettent de déterminer le coefficient de distribution « K_d » selon l'équation ci-dessous:

$$K_d = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} * \frac{V}{m} \qquad IV.1$$

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH°, l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du BM par bio-adsorbant sont déterminés graphiquement en portant Ln Kd en fonction de l'inverse de la température de milieu. D'après la **Figure** IV.14**,** nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH°, ΔS° et ΔG° sont résumées sur les **Tableaux** (IV.3) et **Tableaux** (IV.4)

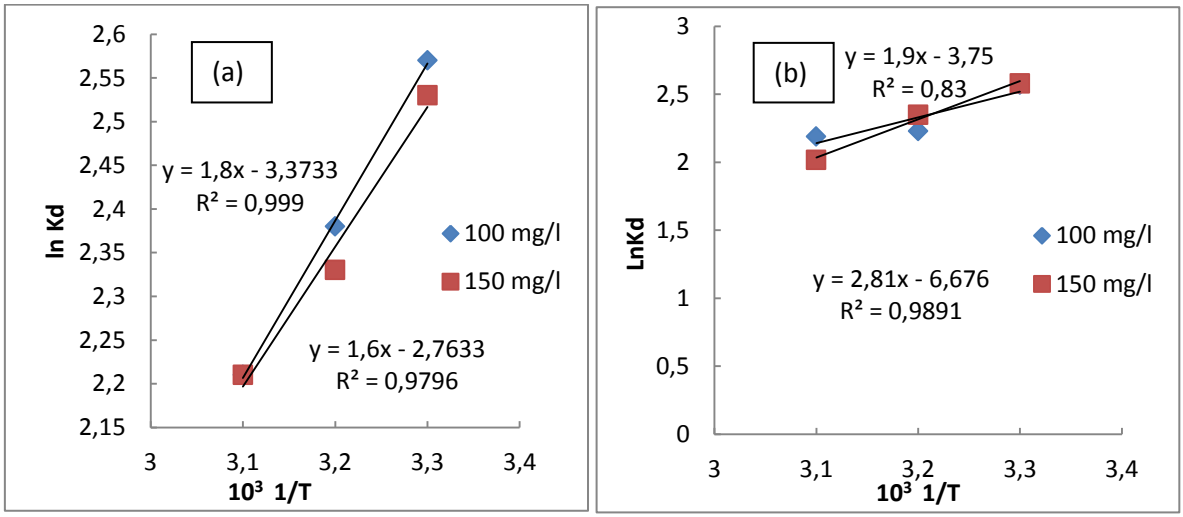


Figure IV.14 : Effets de la température sur la sorption de bleu de méthylène à différentes masses du bio-adsorbant (0,5g : (a), et 0,6g :(b)).

Les résultats du paramètre thermodynamiques sont regroupés dans les tableaux (IV.3, IV.4**)**

Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de colorant par le matériau de masse 500mg.

Ci (mg/l)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/mol. k)	- ΔG^0 (KJ/mol)		
			298K	308K	318K
100	*-14.96*	-28.043	8.314	8.622	8.902
150	-13.3	-22.97	6.831	7.061	7.291

Tableau IV.4 : valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption de colorant par le matériau de masse 600mg.

Ci (mg/l)	**ΔH^0 (KJ/mol)**	**ΔS^0 (J/mol. k)**	**- ΔG^0 (KJ/mol)**		
			298K	**308K**	**318K**
100	-15.79	-31.17	9.29	9.6	9.912
150	-23.36	-55.504	16.51	17.07	17.62

D'après les tableaux ci-dessus, la valeur négative de ΔH° confirme que l'élimination du BM par les coques d'arachide suit un processus exothermique pour les deux différentes masses. La valeur de ΔS° (ΔS°<0) indique une diminution du désordre. La valeur négative de l'enthalpie libre (ΔG°) montre que le processus d'adsorption est spontané.

La valeur absolue de ΔH° est très faible et aussi la valeur de ΔG° est inferieur 20 Kj/mole ,ce qui conduit a dire que l'adsorption du colorant se fait par physisorption sur la surface de bio matériaux, donc il ya une interaction électrostatique (liaisons faibles) entre le molécule de BM et la surface de bio matériaux .

Conclusion

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un bio-support (coques d'arachide) dans le processus d'adsorption d'un colorant (bleu de méthylène).

- La variation du pH des solutions n'a quasiment aucun effet sur le milieu de colorant.
- La rétention du colorant par le support est rapide pendant les première minute de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 60 mn.
- Plus la concentration initiale en colorant décroit plus la quantité fixée du colorants à l'équilibre augmente.
- La stabilisation de la masse de bio adsorbant est de l'ordre de 600 mg.

- L'isotherme d'adsorption du BM sur les coques d'arachide est de type (L) ou type 1 selon la classification de Gill.

- Les isothermes d'adsorption de ce colorant sur le biomatériau étudié montrent que l'élimination est en parfait accord avec le modèle de Freundlich que celui de Langmuir avec des valeurs des coefficients de régression supérieurs à 0,99 pour le modèle de Freundlich.

- L'effet de la température du milieu sur l'élimination de colorant a montré que le processus d'adsorption n'influe pas.

- Le processus d'adsorption sur l'élimination du BM est exothermique ($\Delta H^0<0$).

- Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^>0$), indiquent que le processus d'élimination de ce colorant par le bio adsorbant est spontané. Ces valeurs sont inferieurs à 20KJ/mole montrant que le processus d'adsorption se fait par physisorption (par des liaisons de Van Der Walls.)

- Les valeurs absolues $\Delta S°$ sont faibles montrant que l'adsorption du BM sur le biomatériau se fait par moins désordre.

En conclusion le biomatériau s'est avéré un excellent support adsorbant. Il présente plusieurs avantages tels que l'abondance de la matière première de faible cout de la mise en œuvre des matériaux.

Perspectives

- Afin de proposer un mécanisme plus adéquat, il serait intéressant de compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondis.
- Activation physique et chimique des bioabsorant.
- Utilisation d'autres types de colorants anioniques avec le même bio adsorbant .
- Application aux effluents industriels.

[1] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. « Comparaisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters Laden with heavy metals ». Science of the Total Environment, 366 ,409-426 (2006).

[2] N. Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté », thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).

[3] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, « Mise au point bibliographique adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants 3-Caracteristiques generales de l'adsorption des pesticides »,Ann. Agron , 31,385-427,(1980).

[4] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, « Mise au point bibliographique adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants 3-Caracteristiques generales de l'adsorption des pesticides », ,Ann. Agron , 31,33-62,(1980).

[5] V.Chatin, « Caractérisation de la modélisation potentiel de l'Arsenic et d'autres Constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2004).

[6] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase », Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1(2002).

[7] A. Talidi, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de doctorat, L'université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).

[8] C. N. Statterfield, Heterogenous catalysis in practice ; « cours dispensé au Massassuchet of technology », (1978).

[9] L.M. Sun et F. Meunier. « Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur », J 2 730 ,(2007).

[10] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, 2000. « The removal of organic polluants from water using new silicasupported beta-cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds», Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclic Chemical 38,345- 359. (2000)

[11] S. Babel, T.A. Kurniawan. «Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water », a review. Journal of Hazardous Materials 97, 219-243. (2003).

[12] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. « Microbial decolorization of textile-dye containing effluents», a review. Bioresource Technology 58, 217-227. (1996).

[13] K. BENMEZIANE, S. LEHLLALI «Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes» mémoire de master université de Béjaia 2017.

[14] G.Crini, P.M. Badot. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées», Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon. (2007).

[15] M. Barczak, A.Dabrowski. «Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons In: Sorption Processes and Pollution», Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, 113-127. (2010)

[16] Y.S.Ho, G. MCKAY, « Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by Wood », process safety and environmental protection ,183-190 (1998).

[17] Y. S. HO, G. Mckay. « Sorption of dye from aqueous solution by peat ». Chem. Eng. J. 70 ,115-154,(1998) .

[18] H.Y. Wang. Y.L. Zhang, H.W. Gao, « préparation and characterization of silver thiocyanate – teterabromo – teterachlorofluorescein inclusion material and its Adsorption to synthetic dye », colloids and surfaces A: physicochemical. Engineering. Aspects 333(2009)126, 132

[19] J. P. Jaffe Smith, Water, Air, Soil Pollut. 205-211. 72 (1994).

[20] C.E. Chitour, « Physico-chimie des surfaces », OPU, ALGER, volume 2 (1979).

[21] M.M. Mortland, S. Shaobai, S. Boyd, Clays and Clay Minerals, 34,581-585. (1986).

[22] H.M.F. « Freundlich, Over the adsorption in solution », J. Phys. Chem. 57, 385,(1906).

[23] I. Langmuir, « The constitution and fundamental properties of solids and liquids », J. Am. Chem. Soc. 38,2221–2295., (1916)

[24] V. Smirnov, « Géologie des minéraux utiles», Edition Mir Moscow, Russie, (1988).

[25] S. Ouchaoua. A. Meziani. «Epuration des eaux chargées en métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants » , Mémoire de magister (2012).

[26] A. Flávio, Pavan, Ilauro S. Lima, C. Eder Lima, Claudio Airoldi, Yoshitaka Gushikem, « Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials » B137, 527–533 (2006).

[27] J. C. Igwe; A. A. Abia; C. A. Ibeh, « Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivitiesof Hg, As and Pb ions on un modified and thiolated coconut fiber », Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (1), 83-92 Winter (2008).

[28] P. María, W. Elizalde-Gonzàlez, R.G. Geyer, Marìa , J. Guevara-Villa, A. Mattusch,Alejandra ,R. Pelàez-Cid, « Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared From maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, Colloids and Surfaces A: Physicochem » Eng. Aspects 278, 89–97 (2006).

[29] M. Mohammad, S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T.K. Sen, « Dutta, Metal Ion Removal From Aqueous Solution Using Physic Seed Hull », J. Hazardous. Mater

(2008).

[30] K. C. Kang, S. S. Kim, J. W.Choi, S. H. Kwon « Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acidand base pretreated granular activated carbon fiber samples », J. Indus. Enging Chem 14, 131-135 (2007).

[31] E. J. Robert, S. P. Rowland, « Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen Containing chemically modified cotton ». Envir. Sci. Technol., 7, 552-555. (1973).

[32] E. Z. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.

[33] U. Pagga, D. Brown, « The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests », Chemosphere 15, 479-491.(1986).

[34] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, « Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Cultureet technique », 1999.

[35] N. J. Juster, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, Color and Chemical Constitution, 596-601 (1962).

[36] Jean Lederer. Encyclopedie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwelaerts. Malone S.A. Edition (1986).

[37] F .Benamraoui. «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs Synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.» (2009).

[38] A. Guillemonat, , C.J. Traynard, 1970. Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris, 161-166 (1970).

[39] R. Perrin, J.P. Scharff,, Chimie Industrielle, Ed. Dunod, Paris, pp. 661- 678. (1999).

[40] M. Flandrin-Bletty,, Technologie et chimie des textiles, Ed. Cépaduès, pp.182-186. (1991).

[41]. A.B. Dos Santos, F. J. Cervantes, J.B. Van Lier, « Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology », 98, 2369-2385. (2007).

[42] M. R. Hedyatulah, Colorants Synthétiques, presse université de France ,1976

[43] S. Boumaza, « Optimisation et Modélisation de la fabrication du charbon actif Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse », mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2011).

[44**]** N.BOUKAOUS. «Extraction du colorant noir bleu naphtol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée». Université d'ANNABA. (2014).

[45] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of The hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution». Spectrochimica Acta Part A 64, 693–697. (2006).

[46] N. Djebbari, A. Benkerrou. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène» Mémoire de Master. Université de Bejaia (2016).

[47] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.

[48] H. Desoille, J. Scherrer, R.Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 838-845, 1987

[49] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorptionof aromatics on activated carbon». Langmuir, 5997-6003, (1985).

[50] G. Bringmann, R. Kuhn,. Ges. Ing, 80, 115-120, (1959),

[51] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research. , 926-935, (1978).

[52] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, Chem. Ind, 12, 1957, 523.

[53] G V. Zawlotski. « Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique », (2004).

[54] Gv. Zawlotski

- . «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé Électrochimique d'oxydation avancée» "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des Colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée. (2004).

[55] J-C Boeglin « Traitements biologiques des eaux résiduaires » technique de l'ingénieur, Traite génie de procéder (J 3942).

[56] S.HAMMAMI, « Étude de dégradation des colorants de textiles par les procédés D'oxydation avancée .application à la dépollution des rejets industriels », thèse Doctorat université paris-Est (2008)

[57] Guide Technique de l'Assainissement", Satin et Selmi, Editions LeMoniteur, 2 ième edition, 1999.

[58] P. ARPINO, A. PREVOT, J. SERPINET, J. TRANCHANT, A .VERGNOL, A. ETWITIER: « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse ». Ed. Masson. Paris,(1995).

[59] E. BIDAT, M.H. MULLER, J. JUST, A. AND, D. GRIMFEL.: « Allergie à L'arachide, la cacahuète est-elle dangereuse ». Revue Française d'Allergologie et

D'Immunologie Clinique. Pages 524-526 (2003).

[60] F. Z SAIDI « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée » mémoire magister Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEN (2013).

[61] C. Bliefert, R. Perraud, «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions De boeck, Bruxelles, 2004, 10.

[62] Gherman T, Venables DS, Vaughan S, Orphal J, Ruth AA. « Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO_2 ». Environ. Sci. Technol.; 42: 890-895, (2008).

[63] S.B.Savvin, Talanta. PergmonPress Ltd. 8 ; 673e de Spectroscopie. (1961) d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans

[64] M. Hesse, H.Meier, B.Zeeh, «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Edition Masson (1997).

[65] B.H. Hameed, « Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue », J. Hazard. Mater. 162 939-994 (2010).

Résumé
Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM), colorant cationique sur les coques d'arachides, qui sont un adsorbant naturel et très disponible.
Plusieurs paramètres expérimentaux ont été analysée pour l'élimination du colorant BM sur un support bio matériau tels que : masse d'adsorbant, temps de contact, concentration initiale du bleu méthylène et température du milieu. Les résultats obtenus de l'adsorption ont montré une élimination remarquable dès les 60 premières minutes de contact.
Les résultats expérimentaux ont montré aussi que l'adsorption du Bleu de Méthylène sur les coques d'arachides atteint 96% à pH initial et à température ambiante**.**
La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo seconde ordre et le modèle de Freundlich décrit correctement les isothermes d'adsorption du bleu méthylène sur les coques d'arachides.
Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que le processus d'adsorption est spontané, exothermiques et se fait par physisorption.
***Mots-clés*:** Adsorption, Bleu de méthylène, coques d'arachide, isothermes d'adsorption.

Summary
In the present work, we are interested in studying the adsorption of methylene blue dye (BM), a cationic dye on peanut shells, which is a natural and widely available adsorbent.
Several experimental parameters were analyzed for the removal of the BM dye on a biobased material such as: mass of adsorbent, contact time, initial concentration of methylene blue and temperature of the medium. The results obtained from the adsorption showed a remarkable elimination from the first 60 minutes of contact.
The experimental results also showed that the adsorption of Methylene Blue on peanut shells reaches 96% at initial pH and at room temperature.
The modeling of kinetics follows the pseudo-second order model and the Freundlich model correctly describes the methylene blue adsorption isotherms on peanut shells.
The calculated thermodynamic parameters show that the adsorption process is spontaneous, exothermic and is done by physisorption.
Keywords: Adsorption, methylene blue, peanut shells, adsorption isotherms.

ملخص
في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة ادمصاص صبغة ازرق المثيلين (BM) ، وهي صبغة موجبة على قشور الفول السوداني ، وهي مادة ماصة طبيعية ومتوفرة على نطاق واسع.
وقد تم تحليل العديد من المعلمات التجريبية لإزالة صبغة BM على مادة ذات قاعدة حيوية مثل كتلة من الممتصات , وقت الاتصال , والتركيز الأولي مثل الازرق المثيلين ودرجة حرارة الوسط. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من الادمصاص إزالة ملحوظة من أول 60 دقيقة من الاتصال.
أظهرت النتائج التجريبية أيضًا أن ادمصاص ازرق المثيلين على قشر الفول السوداني يصل إلى 96٪ عند درجة الحموضة الأولية وفي درجة حرارة الغرفة.
يتبع نمذجة الحركية نموذج الطلب الزائف والثاني ويصف نموذج Freundlich بشكل صحيح تساؤلات الادمصاص الأزرق المثيلين على قشور الفول السوداني.
تُظهر المعلمات الديناميكية الحرارية المحسوبة أن عملية الادمصاص تكون عفوية طاردة للحرارة ويتم ذلك عن طريق التحلل.
الكلمات المفتاحية : الادمصاص ، ازرق المثيلين ، قشور الفول السوداني ،متساوي الحرارة الادمصاص.