

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

## MEMOIRE DE MASTER

THEME

Préparation des matériaux biosorbants, caroube cultivée et sauvage. Application dans le traitement d'une solution aqueuse d'un colorant textile BC.

Présenté par : **BELAID Djedjiga** **KASMI Sabrina**

Soutenu publiquement, le 10/10/2017, devant le Jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> DERRIDJ Fazia</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO – Tizi-Ouzou</b>	<b>PRESIDENTE</b>
<b>M<sup>me</sup> ANNANE Kahina</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO – Tizi-Ouzou</b>	<b>EXAMINATRICE</b>
<b>M<sup>me</sup> BEKDA Hamida</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO – Tizi-Ouzou</b>	<b>EXAMINATRICE</b>
<b>M<sup>me</sup> LEMLIKCHI Wahiba</b>	<b>MCA</b>	<b>UNIVERSITE-ALGER 1</b>	<b>PROMOTRICE</b>
<b>M<sup>me</sup> AIT MEDJBER Farida</b>	<b>MAA</b>	<b>UMMTO – Tizi-Ouzou</b>	<b>CO-PROMOTRICE</b>

## Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de Génie Chimique (**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **H.SMAIN**, professeur à l'UMMTO à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.

Nous tenons à remercier vivement madame **W. LEMLIKCHI**, Maître de conférences à l'UMMTO, qui a accepté de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant, ses conseils pour avoir dirigé la réalisation des expériences, tant pour l'esprit critique et la disponibilité. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation de ce travail. Sans ses encouragements, on ne serait jamais arrivées à ce stade de notre formation. Qu'elle reçoive l'expression de nos remerciements les plus sincères.

Toute notre gratitude et mes remerciements vont à Madame **F.DERRIJ**, Maître de conférences à l'UMMTO, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.

Nous *remercions mes dames* **K.ANNANE** et **H.BEKDA**, Maitres de conférences à l'UMMTO, *d'avoir accepté d'examiner ce travail* et de participer au jury.

Nous remercions madame **F.AIT MEDJBER**, Maitre assistant à l'UMMTO, son aide inestimable, ses compétences, sa grande expérience et les conseils qu'elle nous a prodigués et nous ont permis de conduire ce travail à terme.

Notre gratitude à Mme **K.BOUHADJRA** et Mr **H.GRABI**, les doctorants en chimie de l'environnement, pour leur dévouement, leur motivation, leur aide et leurs conseils assez utiles et fructueux, qui n'ont pas hésité à nous accorder le grand soutien pour la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas de présenter nos remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences, département de chimie et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre travail.

*Dédicace*

*A mes deux adorables et agréables parents , mon  
guide dans ma vie , le symbole de tendresse  
ma chère mère et le généreux père*

*A mes sœurs LYNDA , AMEL , HAKIMA , DEHBIA*

*A mes frères LYES , MOURAD*

*A MON mari KARIM*

*A ma nièce DESSINE*

*A tout ma famille*

*A toute mes amies RATIBA , SAKINA , OUIZA et NADIA*

*A ma binôme SABRINA*

**DJEDJIGA**

# *Dédicace*

*A ma mère,*

*Elle ma donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.*

*Tout se que je peux lui offrir ne pourrait exprimer l'amour et la reconnaissance que je porte pour elle.*

*Je lui offre ce modeste travail pour la remercier pour ces sacrifices et pour l'affection dont elle m'a toujours entourée.*

*A mon père,*

*L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.*

*A ma très chère sœur KATTIA et son mari JONNY et ma nièce*

*A mon très cher frère TOUFIK*

*A la personne qui a été toujours là pour moi, qui ma toujours soutenus, qui à donner sens à ma vie, à toi BOUDJEMAA que Dieu te garde pour moi.*

*A tous mes ami(e)s OMAR, FADHMA, NOUARA, NADIA*

*A ma binôme DJEDJIGA*

*Sabrina*

# *Table de matière*

<b>Introduction générale .....</b>	<b>01</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I.1. L'adsorption.....	02
I.1.1. Définition.....	02
I.1.2. Types d'interactions.....	03
a) l'adsorption physique ou physisorption.....	03
b) l'adsorption chimique ou chimisorption.....	03
I.2. La biosorption.....	03
I.2.1. Définitions.....	03
I.2.2. La biosorption dans l'environnement.....	04
I.3. Les biosorbants .....	04
I.3.1. Définition et origine des biosorbants.....	04
I.3.2. Classification des biosorbants.....	05
a- Biosorbants d'origine aquatique.....	05
b- Biosorbants d'origine agro-industrielle :.....	05
I.3.3. Modification des biosorbants .....	05
I.4. Le caroubier.....	06
I.4.1. Historique et définition.....	06
I.4.2. Description botanique .....	07
Inflorescence.....	07
I.4.3. Types de caroubier.....	07
I.4.4. La caroube.....	08
I.4.5. Composition de la caroube.....	09
I.5. Les colorants textiles.....	09
I.5.1. Définition.....	09
I.5.2. Caractéristiques des colorants.....	10
I.5.3. Classification des colorants.....	10
I.5.4. Les dangers des colorants.....	10
I.5.4.1. Les dangers directs.....	10
• Eutrophisation.....	10
• Sous-oxygénation.....	11
• Couleur, turbidité, odeur.....	11

# *Table de matière*

I.5.4.1. Les dangers à long terme.....	11
➤ La persistance.....	11
➤ Bio-accumulation.....	11
➤ Sous-produits de chloration (SPD).....	11
I.6. Procédés de traitement des rejets textiles.....	11

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

II.1. Matériaux.....	13
II.1.1. Préparation de l'adsorbant.....	13
a- Séchage.....	13
b- Lavage.....	13
c- Broyage.....	13
d- Tamisage.....	13
II.1.2. Activation chimique.....	14
II.1.3. caractérisation de l'adsorbant.....	14
Point de Zéro charge pH pzc.....	14
II.2. Définition et structure de l'Adsorbat.....	15
II.3.Méthodes.....	15
II.3.1. Analyse spectrophotométrique UV.....	15
II.3.2. Détermination de $\lambda_{max}$ .....	16
II.3.3. Courbe d'étalonnage.....	16
II.3.4. Les expériences de sorption.....	17
a-Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration.....	17
b-Effet du pH sur l'élimination de colorant BC.....	17
II.4. Etude cinétique.....	18
II.4.1.Effet du temps de contact.....	18
II.4.2. Les modèles cinétiques.....	18
II.5. Isotherme d'adsorption.....	19
II.5.1. Isotherme d'adsorption de colorant BC.....	20
II.5.2. Effet de la concentration du soluté sur la décoloration.....	20
II.5.3. Modèle de l'isotherme.....	20

# *Table de matière*

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

III.1. Effet du pH sur l'élimination de colorant BC.....	22
III.2. Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration.....	23
III.3. étude cinétique.....	24
III.3.1. Effet du temps de contact.....	24
III.3.2. les modèles cinétiques.....	24
III.4. Isotherme d'adsorption .....	26
III.4.1. Effet de la concentration du soluté sur la décoloration.....	26
III.5.Capacité d'adsorption.....	29
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>30</b>

## **Références bibliographiques**

# *Liste des figures*

**Figure I.1 :** L'arbre de caroubier

**Figure I.2 :** (a) Inflorescence de fleurs femelles ; (b) Inflorescence mâle

**Figure I.3 :** Les crosses de caroubier cultivée et sauvage

**Figure I.4 :** (a) feuilles de caroubier ; (b) Fleurs de caroubier ; (c) Gousses de caroubier ; (d) Fruits murs de caroubier

**Figure I.5 :** Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption

**Figure II.1 :** le matériau caroube utilisé comme biosorbant (lavé et séché, broyé et tamisé)

**Figure II.2:** courbes  $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$  pour détermination du point de charge nulle  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  (CCB, CCAa, CSB, CSAa)

**Figure II.3 :** Structure de bleu Cibacron P 3R : reactive blue 49 (BC)

**Figure II.4 :** Spectre d'adsorption en UV-visible du colorant BC

**Figure II.5 :** Courbe d'étalonnage de colorants

**Figure II.6 :** classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

**Figure III.1:** effet du pH sur l'adsorption du BC par les CCB et CCAa ( $m = 0,05 \text{ g}$ ;  $V = 25\text{mL}$ ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ;  $t = 2 \text{ h}$ ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ )

**Figure III.2 :** Capacité d'adsorption du BC sur les CCB, CCAa, CSB et CSAa ( $\text{pH} = 2,2$  ;  $V = 25 \text{ mL}$  ;  $T = 25^\circ \text{ C}$  ;  $t = 2 \text{ h}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ )

**Figure III.3 :** Effet du temps de contact sur l'adsorption de colorant BC par les CCB, CCAa, CSB et CSAa ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $m = 0.05 \text{ g}$  ;  $\text{pH} = 2.2$  ;  $V = 25 \text{ mL}$ ,  $T = 25^\circ \text{ C}$ )

**Figure III.4 :** Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre

**Figure III.5 :** Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre

**Figure III.6:** Effet de la concentration des colorants sur la décoloration (CCB ( $m = 0,075$  CCAa ( $m = 0,04 \text{ g}$ ), CSB ( $m = 0,01 \text{ g}$ ) et CSAa ( $m = 0,05 \text{ g}$ ),  $V = 25 \text{ mL}$ ;  $t = 4 \text{ h}$ ;  $\text{pH} = 2,2$  ;  $T = 25^\circ \text{ C}$ )

**Figure III.7 :** Isotherme d'adsorption du BC sur la caroube brute et activée (CCB ( $m = 0,075\text{g}$ ) ; CCAa ( $m = 0,04 \text{ g}$ ) ; CSB ( $m = 0,1 \text{ g}$ ); CSAa ( $m = 0,05 \text{ g}$ );  $V = 25 \text{ ml}$  ;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $t = 4 \text{ h}$  ;  $\text{pH} = 2,2$ )

**Figure III.8 :** Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes adsorbant /adsorbât étudiés ( $\text{pH} = 2.2$  ;  $V = 25 \text{ mL}$ ;  $t = 4 \text{ h}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

**Figure III.9 :** Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes adsorbant / adsorbât étudiés ( $\text{pH} = 2.2$ ;  $V = 25 \text{ mL}$ ;  $t = 4 \text{ h}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ )

**Figure III.10 :** Spectre UV– visible du colorants BC sans matériaux et avec matériaux ( $\text{pH} = 2,2$  ;  $V = 25 \text{ ml}$  ;  $T = 25^\circ \text{ C}$  ;  $t = 2 \text{ h}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ )

## **Tableaux**

**Tableau I.1** : classification chimique et tinctoriale des colorants

**Tableau II.1** : Modèles des cinétiques utilisés pour l'adsorption du BC sur les matériaux étudiés

**Tableau II.2** : Différents modèles d'isotherme

**Tableau III.1** : Paramètres de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux

**Tableau III.2** : Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich

# Symboles et abréviations

**BC** : blue cibacron

**CCB** : caroube cultivé brute

**CCA** : caroube cultivé activé avec l'acide sulfurique

**CSB** : caroube sauvage brute

**CSAa** : caroube sauvage activé avec l'acide sulfurique

**A** : Absorbance

**pH<sub>pzc</sub>** : pH point de zéro charge

**UV** : ultra violet

**V** : volume (mL)

**t** : temps (mn)

**T** : température (°C)

**m** : masse (g)

**R**: rendement d'élimination des colorants (%).

**q<sub>max</sub>** : capacité maximale d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>)

**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption (mn<sup>-1</sup>)

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse du pseudo-second-ordre de l'adsorption (g/mg.mn)

**K<sub>L</sub>** : constante de Langmuir.

**K<sub>f</sub>** : constante de Freundlich

**1/n** : l'intensité d'adsorption

**n** : paramètre énergétique de Freundlich

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale du soluté (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>e</sub>** : concentration du colorant à équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

**C** : La concentration du soluté.

**I** : intensité du faisceau émergent (A)

**I<sub>0</sub>** : intensité du faisceau incident (A)

**ε** : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)

**l** : épaisseur de la cuve (cm).

# **Introduction générale**

La pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, pesticides, produits sanitaires et agricoles et pharmaceutiques constituent les causes majeures dans la pollution de l'environnement.

La mise au point des procédés efficaces de dépollution des eaux vise à réduire le pouvoir toxique des polluants. Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption sur charbon actif reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. Elle permet en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux. Cependant, l'utilisation des charbons actifs présente de nombreux inconvénients généralement liés en plus à leurs coûts relativement élevés de plus, le rapport coût/dépollution est injustifiée dans la plupart des cas.

Ainsi, la recherche des sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés figurés pour la plupart, des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle tels que : les algues marines , les biomasses microbiennes , l'écorce de pin , le coton , la pulpe de betterave , les sciures de pin , la bagasse de canne à sucre , les fibres de jute , le noyau d'olive , le noix de coco , les cosses de riz et l'écorce de caroube .

L'objectif de cette étude s'intéresse à l'élimination d'un colorant réactif utilisé dans l'industrie textile à l'aide d'un matériau déchet.

Le colorant est le bleu de cibacron (BC) fourni par l'unité COTITEX de Draa Ben Khedda d'industrie textile en Algérie à partir de solutions aqueuses synthétiques.

Le matériau déchet est d'origine agricole : les cosses de caroube (variété cultivé et sauvage de village d'Ait Moussa, Commune Timizart, Daïra Ouagunoun).

Ce mémoire est présenté comme suit : Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique de thème abordé, le deuxième résume les

matériaux et les méthodes utilisés, les résultats et les interprétations sont donnés dans le troisième chapitre, enfin une conclusion générale.

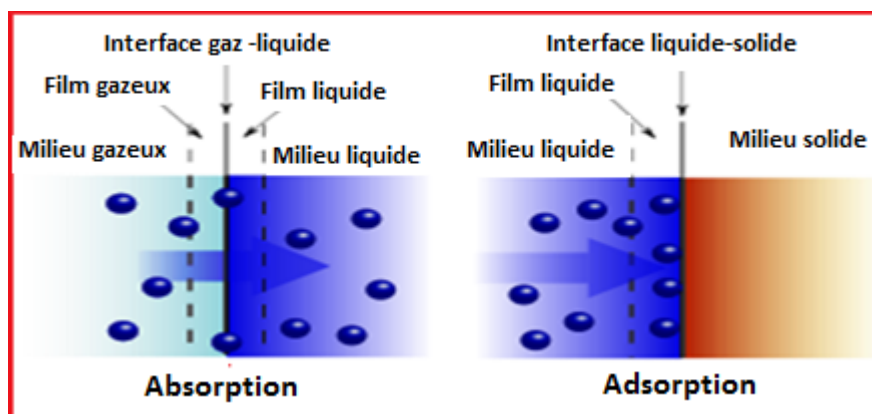
# Chapitre I

## **Etude bibliographique**

## I.1. L'adsorption

### I.1.1. Définition

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface dans lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [1]. Dans le cas d'un atome adsorbé on parle d'adatom. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption dans lequel un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou solide [2]. Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques [3]. Le phénomène inverse, dans lequel les molécules adsorbées sur une surface se détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption. Ce phénomène a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques [4] : capture de polluants [5], séparation de gaz, catalyse, etc. Il est aussi la base de nombreuses méthodes de caractérisation des solides comme la mesure des surfaces spécifiques ou l'étude de la porosité [6]. En mécanique industrielle, il joue un rôle fondamental dans les processus de lubrification et les procédés de brasage.



**Figure I.1** : Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption

### **I.1.2. Types d'interactions**

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

#### **a) L'adsorption physique ou physisorption**

Met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit cependant bien avant que le gaz n'atteint une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température.

#### **b) L'adsorption chimique ou chimisorption**

Met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche monomoléculaire.

## **I.2. La biosorption**

### **I.2.1. Définitions**

La biosorption est un mécanisme important de détoxification de certains écosystèmes et d'organismes. Elle est aussi un processus physico-chimique naturel et passif (c'est-à-dire qu'il ne requiert pas d'énergie). Agissant chez certaines espèces de bactéries, champignons, plantes ou animaux, leur permettant de bioconcentrer passivement certains métaux, radionucléides, minéraux ou molécules organiques toxiques [7]. Bien que l'utilisation de la biomasse dans le nettoyage de l'environnement a été en pratique pendant un certain temps, les scientifiques et les ingénieurs espèrent que ce phénomène fournira une alternative économique pour éliminer

les métaux lourds toxiques des eaux usées industrielles et aider à l'assainissement environnemental.

### **I.2.2. La biosorption dans l'environnement**

Les polluants physicochimiques en circulation dans l'environnement interagissent constamment avec les systèmes biologiques. Parmi les plus toxiques et problématiques figurent les métaux lourds (plomb, mercure et cadmium), certains métalloïdes (arsenic), des radionucléides (notamment issus d'essais nucléaires ou d'accidents nucléaires), mais aussi les pesticides et divers composés organiques ou organométalliques très toxiques ou écotoxiques, même à très faibles doses pour certains d'entre eux.

Il existe des méthodes pour extraire de l'eau ou de l'air certains de ces toxiques (filtration sur charbon activé), mais elles sont coûteuses, lentes, difficiles à mettre en œuvre à grande échelle ou parfois trop peu efficaces [8]. Cependant, un important corpus de recherches a été consacré à ce sujet, et il a été constaté qu'une grande variété de déchets couramment jetés a des propriétés sorbantes intéressantes (coquilles d'œufs, os et tourbe) [9]. De même pour les champignons, certaines algues, les levures ou encore les épluchures de carottes qui adéquatement utilisés pourraient contribuer à éliminer efficacement les ions métalliques toxiques d'une eau contaminée, dont le mercure qui sous forme ionique est encore plus toxique que sous forme métallique (le mercure réagit facilement dans l'environnement pour former des composés hautement nocifs comme le monométhylmercure) [10].

## **I.3. Les biosorbants**

### **I.3.1. Définition et origine des biosorbants**

La plupart des biosorbants sont des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur

acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché.

Un sorbant est taxé de « bon marché » si il est abondant dans la nature ou si il est un sous-produit agricole ou un déchet industriel et si les coûts nécessaires à l'amélioration de ses capacités d'adsorption sont faibles [11].

### **I.3.2. 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 physico-chimiques [12]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture car sont alors éliminés [13].

#### **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. Ce sont des matériaux riches en tanins qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confèrent une grande efficacité dans la rétention des polluants [11]. Il n'existe pas à proprement parler une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. Du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [14].

### **I.3.3. Modification des biosorbants**

En raison de la libération et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux.

Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraînés une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

#### **I.4. Le caroubier**

##### **I.4.1. Historique et définition**

Le caroubier est un arbre apprécié depuis des milliers d'années par les habitants des pays méditerranéens pour sa chair farineuse et sucrée. Il serait originaire de la Syrie et a été cultivé par les Égyptiens qui utilisaient la farine de caroube pour rigidifier les bandelettes de leurs momies. Il fut également utilisé par les berbères du Maroc pour ses vertus médicinales : grâce à sa teneur élevée en fibres, son fruit (la caroube) était dissout dans un liquide chaud pour stopper les diarrhées.

Le caroubier (*Ceratonia siliqua*) est un fruitier sauvage ou cultivé des régions méditerranéennes. C'est une espèce d'arbres dioïque de la famille des fabacées, Cette essence thermophile a été largement répandue par la culture et se plaît sur des pentes arides [15].



**Figure I.2:** l'arbre de caroubier

### I.4.2. Description botanique

Le caroubier appartenant à la famille des Fabacées, est un arbre bien connu pour son fruit. Atteignant 12 mètres de haut, il pousse dans les régions arides du bassin méditerranéen. Il présente un tronc large et tortueux, un feuillage persistant aux feuilles ovales de douze à trente centimètres de longueur, alternées et persistantes surviennent entre août et octobre, celle-ci sont coriaces, vert sombre luisant au-dessus, tirant sur le rouge sur leur face inférieure.

- **Inflorescence**

Le caroubier ne résiste que très peu au froid (environ  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). C'est une espèce dioïque à fleurs très petites, verdâtres, réunies en grappes dressées sur les vieux rameaux : fleurs femelles avec calice caduc et corolle absente ; fleurs mâles portant 5 étamines.



**Figure I.3 :** (a) Inflorescence de fleurs femelles ; (b) Inflorescence mâle

### I.4.3. Types de caroubier

On rencontre deux types de caroubier, l'un sauvage et l'autre cultivé [16].

- **Les caroubiers sauvages** : sont connus par leur faible teneur en pulpe et non charnues, et leur grande production de graines qui sont caractérisées par des péricarpes non charnues.
- **Les caroubiers cultivés** : sont caractérisés par des faibles teneurs en graines, et une production importante en pulpe charnues. Les gousses de types cultivés sont plus riches en sucre et sont largement utilisées comme matière première pour la production de sirops.



**Figure I.4 :** Les gousses de caroubier cultivée et sauvage

#### I.4.4. La caroube

Le fruit du caroubier se présente sous la forme d'une gousse pouvant atteindre 30 centimètres. La partie comestible est la graine, brune et ovale dont on tire la farine et la gomme.



**Figure I.5 :** (a) feuilles de caroubier ; (b) Fleurs de caroubier ; (c) Gousses de caroubier ;(d) Fruits murs de caroubier.

#### I.4.5. Composition de la caroube

Chaque caroube pèse une quinzaine de grammes et contient de la pulpe charnue constituée de 40 % de sucres (glucose et du saccharose), 63,5 % d'amidon, 7 % de protéines, et, dans des proportions plus faibles, des graisses, des tannins et des sels

minéraux. La caroube est riche en calcium, phosphore, magnésium, silice, fer et pectine. Les propriétés épaississantes sont dues à la présence d'un sucre, le galactomannane.

## **I.5. Les colorants textiles**

### **I.5.1. Définition**

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui mise en contact avec un support, dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur. Il 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 afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [17].

### **I.5.2. Caractéristiques des colorants**

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées [18].

Les deux principaux types de chromophores sont :

- systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ;
- les complexes métalliques autour d'un métal de transition.

### I.5.3. Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants selon leur constitution chimique et d'autres selon les diversités des technologies d'application. Le tableau I.1 nous donne les classifications chimique et tinctorial des colorants.

**Tableau I.1** : classification chimique et tinctoriale des colorants [19]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthropiques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve et à mordants
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés, réactifs

### I.5.4. Les dangers des colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, papiers, cuirs... etc.

Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels.

Les phénomènes induits par les rejets textiles sont : les dangers directs et les dangers à long terme.

#### I.5.4.1. Les dangers directs

- **Eutrophisation** : Correspond à un phénomène de dégradation d'un environnement aquatique. Celle-ci est généralement provoquée par une augmentation des substances

nutritives présentes, telles que l'azote apporté par les cultures agricoles et la pollution automobile.

- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [20].
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales [21].

#### I.5.4.1. Les dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [22].
- **Bio-accumulation** : est l'absorption de substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes. Dans le cas de substances toxiques, même rares dans l'environnement, ce phénomène peut provoquer l'atteinte de seuils toxiques et engendrer des pathologies.
- **Sous-produits de chloration (SPD)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

#### I.6. Procédés de traitement des rejets textiles

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des 20 différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles.



# Chapitre II

## **Matériels et Méthodes**

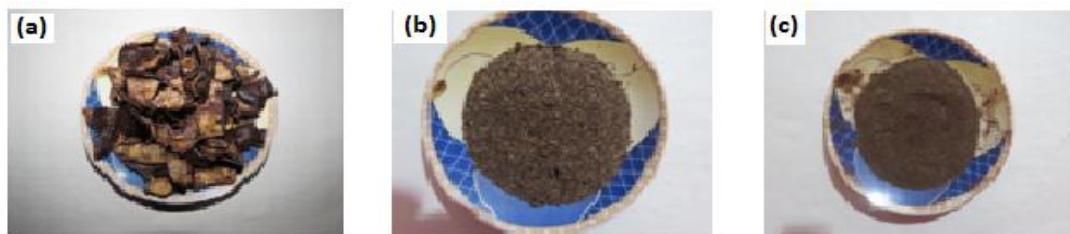
Ce chapitre met en évidence la capacité d'adsorption naturelle des biosorbants d'éliminer les polluants. Un matériau constitue un biosorbant natif, lorsqu'aucun prétraitement n'a été appliqué puis activé en vue de modifier ces propriétés chimiques.

## II.1. Matériaux

### II.1.1. Préparation de l'adsorbant

Le matériau utilisé dans cette étude comme biosorbant est la caroube provenant de la région d'Ait moussa commune Timizart daïra Ouagnoune, sous forme de poudre préparée au laboratoire de recherche (LCAGC) selon le mode opératoire suivant :

- a- **Séchage** : il permet d'avoir un matériau sec.
- b- **Lavage** : il permet d'éliminer toute la poussière et les impuretés et résidu du broyage.
- c- **Broyage** : visé à optimiser le contact entre la surface spécifique de l'adsorbant et le polluant pour bien faciliter l'utilisation de matériau à l'échelle de laboratoire.
- d- **Tamissage** : permet d'isolé les différentes fractions du broyé afin de choisir la ou les gammes granulaire optimale.



**Figure II.1** : le matériau caroube utilisé comme biosorbant (a)lavé et séché, (b) broyé et (c)tamisé.

### II.1.2. Activation chimique

On a pris une masse de 100g de matériau brute imprégné dans l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) 3,26 N à 25 °C pendant 18 heures, après le matériau est lavé par l'eau distillée chaude (70 °C) pour enlever l'excès en acide sulfurique jusqu'à un pH neutre ( $pH = 7 \pm 0,5$ ). Le produit obtenu est filtré puis séché à une température modérée entre 50 et 60 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant.

### II.1.3. caractérisation de l'adsorbant

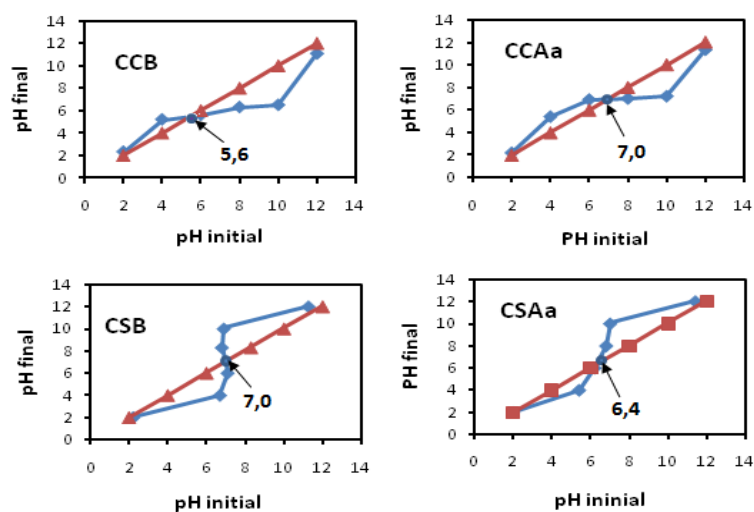
- **Point de Zéro charge pH pzc**

Le point de charge nulle (pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption, il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est nulle [23].

- Lorsque le pH est inférieur à la valeur pzc, le système est «inférieur au pzc».
- Lorsque le pH est supérieur à la valeur pzc, le système est «supérieur au pzc».

Pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> de la caroube brute et activée (cultivée et sauvage) nous avons utilisé une méthode qui consiste à ajouter 0.05 g d'échantillon dans une solution de NaCl (0.01 M) à un pH fixe de volume 50 mL. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est noté.

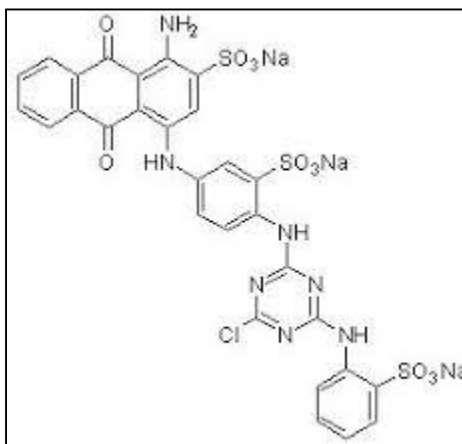
Nous avons tracé l'évolution de pH finale on fonction de pH initial ajusté (valeurs comprises entre 2 et 12). Le point d'intersection entre la courbe pH final et la courbe initial, correspond au pH<sub>pzc</sub> de notre matériau.



**Figure II.2:** courbes pH final = f (pH initial) pour détermination du point de charge nulle pH<sub>pzc</sub> (CCB, CCAa, CSB, CSAa).

## II.2. Définition et structure de l'Adsorbat

Le colorant employé pour notre étude est le colorant bleu cibacron (BC), c'est un colorant réactif anionique car il contient des groupements sulfonates ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ): sa dénomination selon le Color Index (CI) est « reactive blue 49 ». Sa structure est représentée sur la figure II.3. Des essais préliminaires ont montrés que ce colorant ne change pas de couleur dans les milieux fortement acide et basique.



**Figure II.3** : Structure de bleu Cibacron P 3R : reactive blue 49 (BC)

## II.3.Méthodes

On a préparé une solution mère en colorant BC d'un volume de 1L à une concentration  $C_0 = 1 \text{ g/L}$ . Pour cela, on a fait dissoudre 1g de colorant dans 1 litre d'eau distillée dans une fiole jaugée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation. Des solutions filles à différentes concentrations, ont été préparées par dilution de cette solution mère.

### II.3.1. Analyse spectrophotométrique UV

La détermination de la concentration de colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique UV-visible (SHIMADZU UV-1601) dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad (1)$$

Avec:

A : Absorbance ;

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté ;

L : Epaisseur de la cellule optique ;

C : La concentration du soluté.

### II.3.2. Détermination de $\lambda_{\max}$

La mesure de  $\lambda_{\max}$  est faite avec une concentration de 20 mg/L en colorant préparé par dilution à partir de la solution mère ( $C_0 = 1000$  mg/L) obtenue précédemment. La longueur d'onde du maximum d'absorption pour le bleu cibacron est de 625 nm.

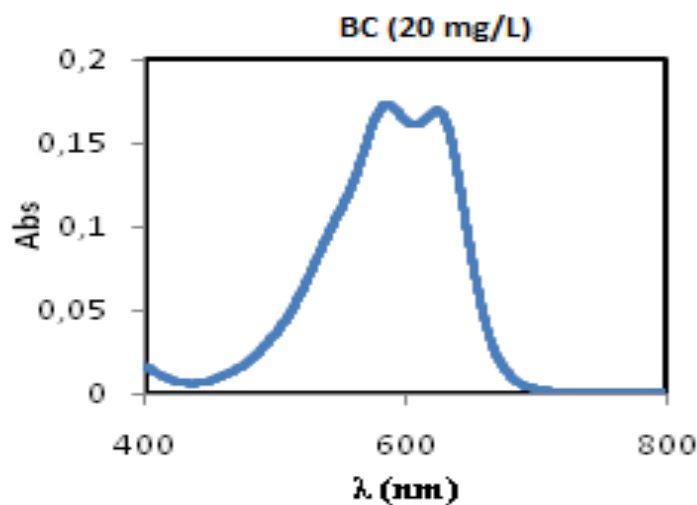


Figure II.4 : Spectre d'absorption en UV-visible du colorant BC

### II.3.3. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on prépare des solutions diluées en colorants entre 0 et 100 mg/L (1, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 60, 70, 80, 100 mL) et les solutions de concentration  $\geq 50$  mg/L sont diluées dix fois (2,5 ml dans 25 ml ou 2 ml dans 20 mL).

Les valeurs d'absorbance sont présentées sur la figure II.4.

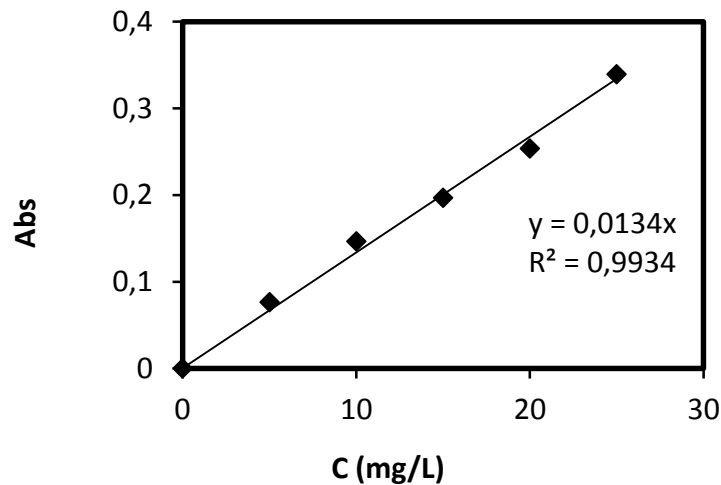


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de colorants

### II.3.4. Les expériences de sorption

L'étude de l'efficacité des matériaux a été réalisée en mode batch, prenant en compte les paramètres techniques, tels que la capacité maximale d'adsorption, le temps d'agitation, le pH, la température et la concentration.

#### a-Effet du pH sur l'élimination de colorant BC

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de colorant BC en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide Sulfurique  $H_2SO_4$  (1M) ou de la soude NaOH (1M) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0.05 g de l'adsorbant a été agitée dans 25 mL de la solution colorée à 20 mg/L.

#### b-Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration

Dans des erlenmeyers contenant 25 mL de la solution colorée à 20 mg/L d'un PH = 2,2, nous avons introduit des masses croissantes des cosses de caroube (sauvage et cultivé) allant de 0,0125g à 0,625g. Le mélange ainsi obtenu a été ensuite agité pendant 2 heures, les surnageants obtenus ont été analysés pour déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre et taux d'élimination du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté.

## II.4. Etude cinétique

### II.4.1. Effet du temps de contact

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de colorant BC sur les deux matériaux (CCB et CSB), les expériences ont été menées dans les mêmes conditions opératoires, 25 mL de solutions colorées à 20 mg/L du colorant sont agitées en présence de 0.05g de chacun des supports à pH = 2,2. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps en vue de déterminer les concentrations résiduelles des colorants.

La concentration  $C_e$  en colorant synthétique dans le mélange réactionnel après traitement, a été calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage dont l'équation est donnée par :

$$C_e = \frac{A_{625}}{0.013} \text{ mg.L}^{-1} \quad (2)$$

Où  $A_{625}$  est l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde 625 nm.

La capacité d'adsorption du colorant Bleu Cibacron (BC) à l'équilibre a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (3)$$

Où :

$q_e$  : quantité adsorbée à l'instant t (mg) ;

$C_0$  (mg/L) : concentration initiale du soluté ;

$C_e$  (mg/L) : concentration en colorant à l'équilibre dans le mélange réactionnel ;

$V$  (L) : volume de la solution réactionnelle ;

$m$  (g) : masse de l'adsorbant en solution réactionnelle.

### II.4.2. Les modèles cinétiques

Les modèles cinétique du pseudo – premier ordre et du pseudo –second ordre ont été utilisés pour tester les données expérimentales avant d'examiner le mécanisme d'adsorption présenté dans ce travail.

**Tableau II.1** : Modèles des cinétiques utilisés pour l'adsorption du BC sur les matériaux étudiés

Modèle	Non linéaire	Linéaire	Références
Pseudo premier ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303}t$	[24]
Pseudo second ordre	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	[25]

Avec :

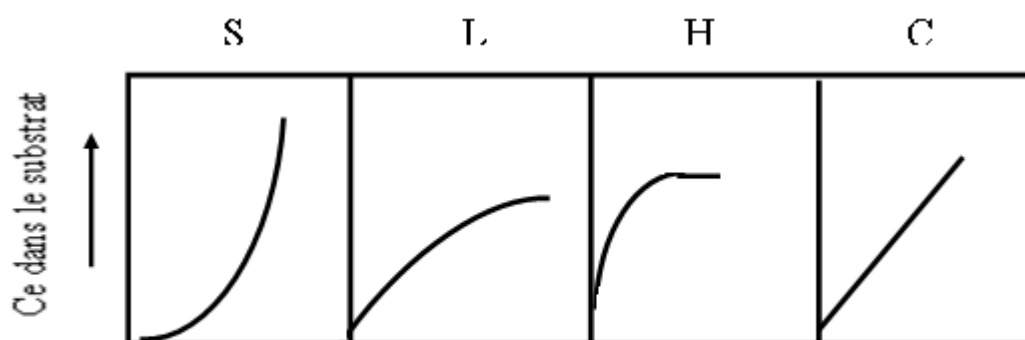
$q_e$  : quantités du colorant (mg/g) adsorbées sur l'adsorbant a l'équilibre

$q_t$  : quantités du colorant (mg/g) adsorbées sur l'adsorbant a l'instant t.

$k_1$  : constante de vitesse du pseudo – premier ordre ( $mn^{-1}$ ).

$k_2$  : constante de vitesse du pseudo – second ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot mn^{-1}$ ).

### II.5. Isotherme d'adsorption



**Figure II.6** : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

- **type S**: correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.

- **type L:** forme correspondant à l'isotherme de Langmuir;
- **type H:** correspond à une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration est faible ;
- **type C:** correspond à un isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.

### II.5.1. Isotherme d'adsorption de colorant BC

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

### II.5.2. Effet de la concentration du soluté sur la décoloration

Les essais ont été réalisés en agitant des différentes masses d'adsorbants ( $m_{CCB} = 0,075g$  ;  $m_{CCAa} = 0,04g$  ;  $m_{CSB} = 0,1g$  ;  $m_{CSAa} = 0,05g$ ) pendant 240 minutes dans des solutions colorées dont la concentration varie de 10 à 300 mg/L. Les tests ont été réalisés à pH acide (pH=2,2) à température ambiante. Les concentrations résiduelles ont été déterminées puis exploitées pour suivre l'évolution de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration initiale.

### II.5.3. Modèle de l'isotherme

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

**Tableau II.2 :** Différents modèles d'isotherme

Modèle de l'isotherme	non Linéaire	linéaire
Langmuir (Type I)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$
Langmuir (Type II)		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$Ln q_e = \frac{1}{n} Ln C_e + Ln K_f$



# Chapitre III

## Résultats et discussions

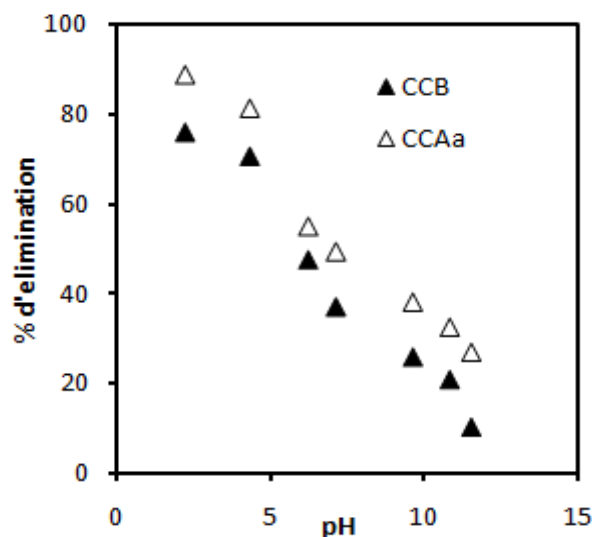
### III.1. Effet du pH sur l'élimination de colorant BC

Le  $pH_{pzc}$  des CCB est égal à 5,6 cela signifie que pour des valeurs de  $pH > 5,6$  la surface de l'adsorbant est chargée négativement et pour des valeurs de  $pH < 5,6$  la surface est chargée positivement.

Le  $pH_{pzc}$  des CCAa est égal à 7, la surface de l'adsorbant est chargée négativement pour des valeurs de  $pH > 7$  et positivement pour des valeurs de  $pH < 7$ .

A partir de la figure III.1 on observe une petite évolution de rendement d'adsorption qui est notamment amélioré en milieu fortement acide. Les meilleurs rendements d'adsorption du BC sur CCB sont observés pour un pH compris entre 2 et 5,6, le meilleur rendement qui est de 76 % est observé à pH 2,2. Pour CCAa, on observe la même allure c'est-à-dire une bonne élimination en milieu acide avec un rendement de 89 %. A cette valeur de pH (2,2), la surface des deux adsorbants est chargée positivement, ce qui est responsable d'une bonne adsorption du BC dans ce domaine de pH.

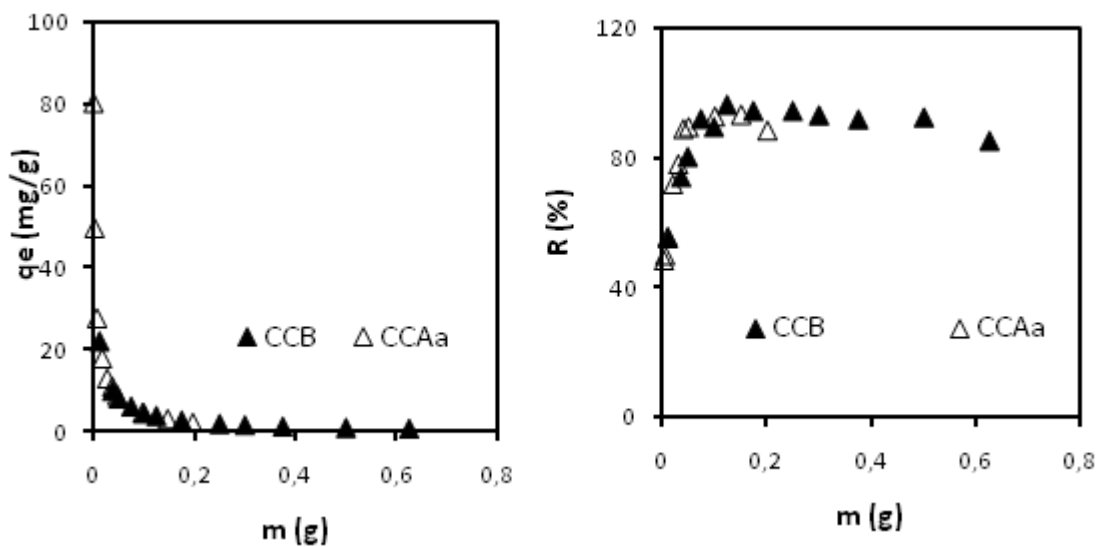
La diminution des rendements pour les deux matériaux dans le domaine de pH ( $pH_{pzc}$  à  $pH=11,8$ ) peut être attribuée aux répulsions des forces électrostatiques existantes entre la charge négative de la surface de l'adsorbant et les groupements ( $SO_3^-$ ) du colorant prédominants dans cet intervalle de pH [26].



**Figure III.1:** effet du pH sur l'adsorption du BC par les CCB et CCAa ( $m = 0,05$  g;  $V = 25$  mL;  $C_0 = 20$  mg/L;  $t = 2$  h;  $T = 25$  ° C).

### III.2. Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration

La figure III.2 montre que les meilleurs rendements d'adsorption du BC sur les quatre matériaux étudiés sont trouvés pour des masses égales à 0,075 g ; 0,04 g ; 0,1 g et 0,05 g attribuées respectivement pour,  $R_{CCB} = 92 \%$ ,  $R_{CCAa} = 90 \%$ ,  $R_{CSB} = 90 \%$  et  $R_{CSAa} = 91 \%$ . Le pourcentage d'élimination de colorant BC dans tous les cas augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, ça est dû essentiellement à la surface spécifique et donc le nombre des sites d'adsorption disponibles [27]. En effet l'augmentation de la dose d'adsorbant (la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue) fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [28].



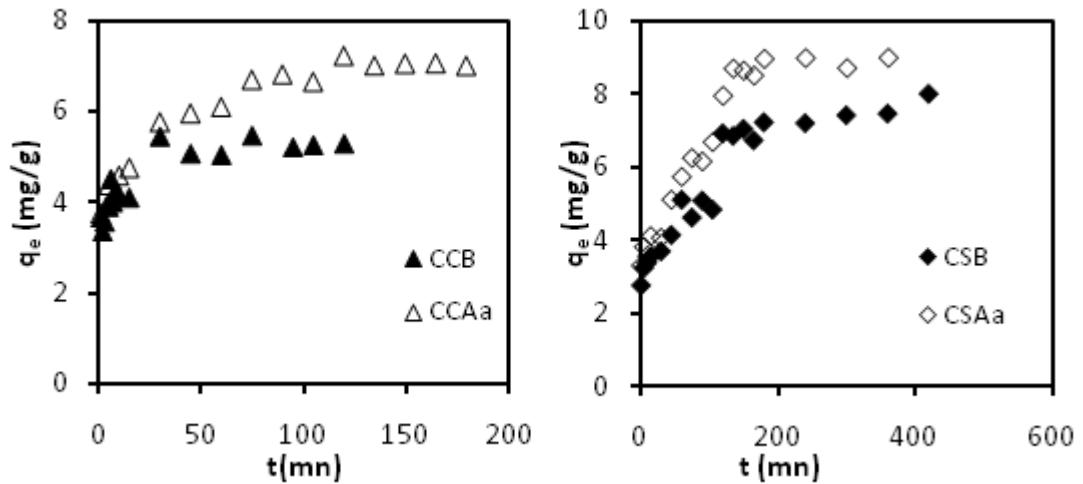
**Figure III.2 :** Capacité d'adsorption du BC sur les CCB, CCAa, CSB et CSAa (pH = 2,2 ;

$V = 25 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t = 2 \text{ h}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ).

### III.3. étude cinétique

#### III.3.1. Effet du temps de contact

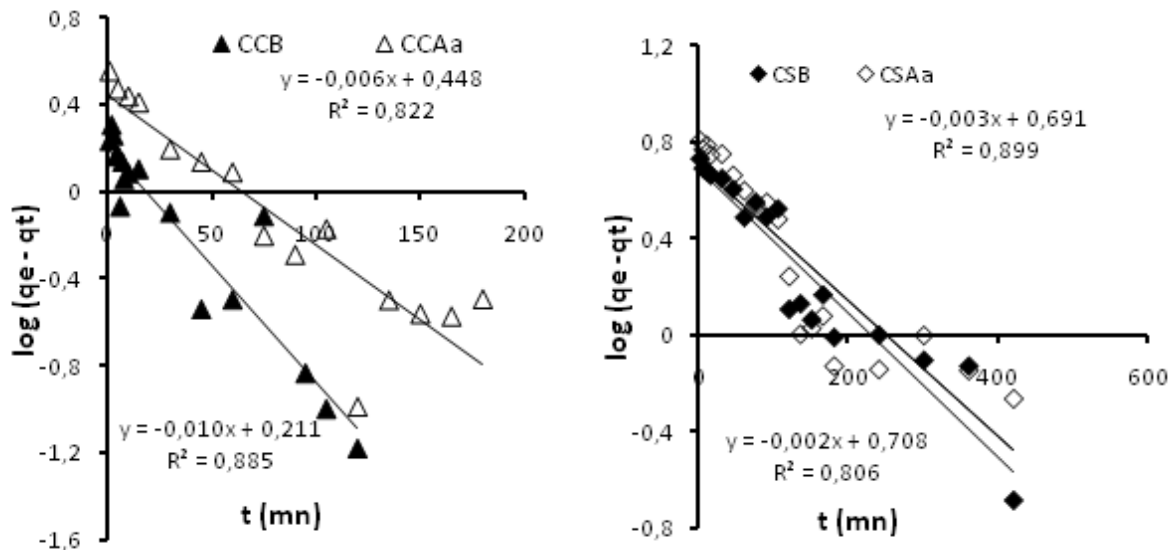
La figure III.3 montre que la quantité adsorbée du colorant BC par gramme des quatre matériaux (CCB, CCAa, CSB et CSAa) augmente avec le temps. L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 30 mn pour les deux matériaux avec une quantité adsorbée de 5,46 mg/g pour CCB et  $q_e$  égale à 5,78 mg/g pour CCAa), par contre au bout de 135 et 120 mn l'équilibre s'établit pour CSB avec  $q_e$  égale à 6,83 mg/g et CSAa avec  $q_e$  égale respectivement.



**Figure III.3 :** Effet du temps de contact sur l’adsorption de colorant BC par les CCB, CCAa, CSB et CSAa ( $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $m = 0.05 \text{ g}$  ;  $\text{pH} = 2.2$  ;  $V = 25 \text{ mL}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

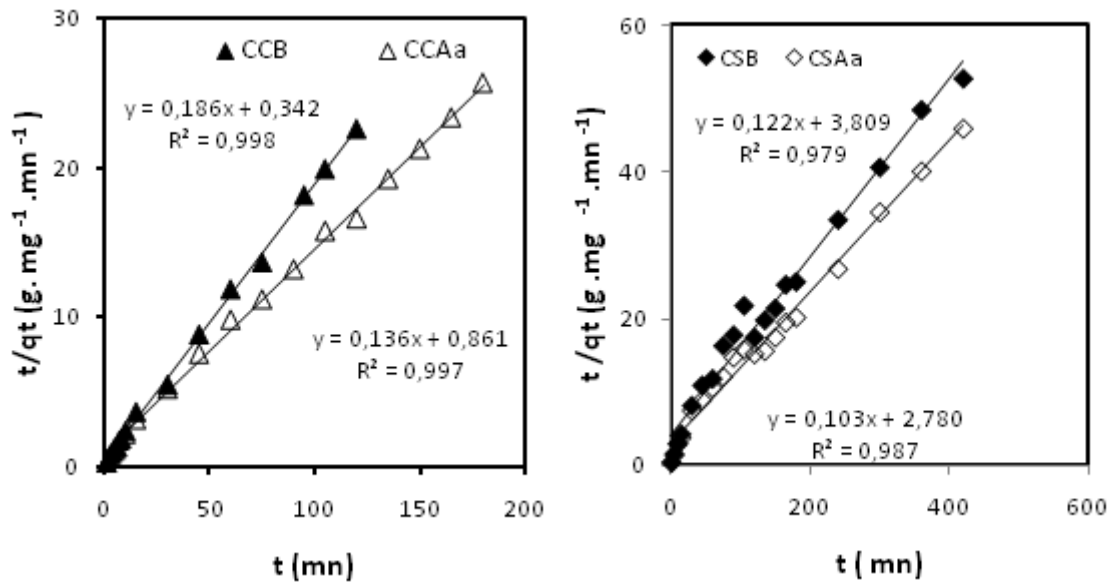
### III.3.2. les modèles cinétiques

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur la figure III.4 montrant que l’équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la décoloration des solutions du BC par les quatre matériaux étudiés.



**Figure III.4:** Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante du pseudo-second ordre  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5 montrant une variation linéaire de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre.



**Figure III.5 :** Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau III.1. A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination  $R^2$  qui sont très proches de l'unité. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour les quatre matériaux étudiés.

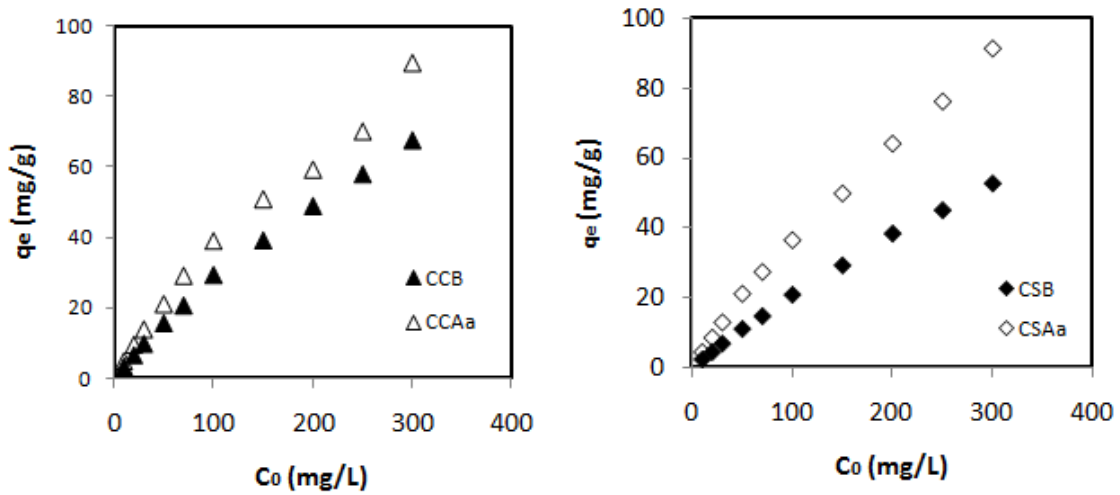
**Tableau III.1** : Paramètres de la cinétique d'adsorption du BC sur les quatre matériaux.

Modèle/échantillon	Paramètres			
	$k_1$ (mn <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$q_e^{exp}$ (mg/g)
Pseudo premier ordre				
CCB	0,02	1,62	0,885	5,24
CCAa	0,013	2,80	0,822	7,24
CSB	0,006	4,90	0,899	7,98
CSAa	0,004	5,10	0,806	5,15
Pseudo second ordre				
	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$q_e^{exp}$ (mg/g)
CCB	0,10	5,37	0,998	5,24
CCAa	0,02	7,35	0,997	7,24
CSB	0,004	8,19	0,979	7,98
CSAa	0,003	9,70	0,987	5,15

### III.4. Isotherme d'adsorption

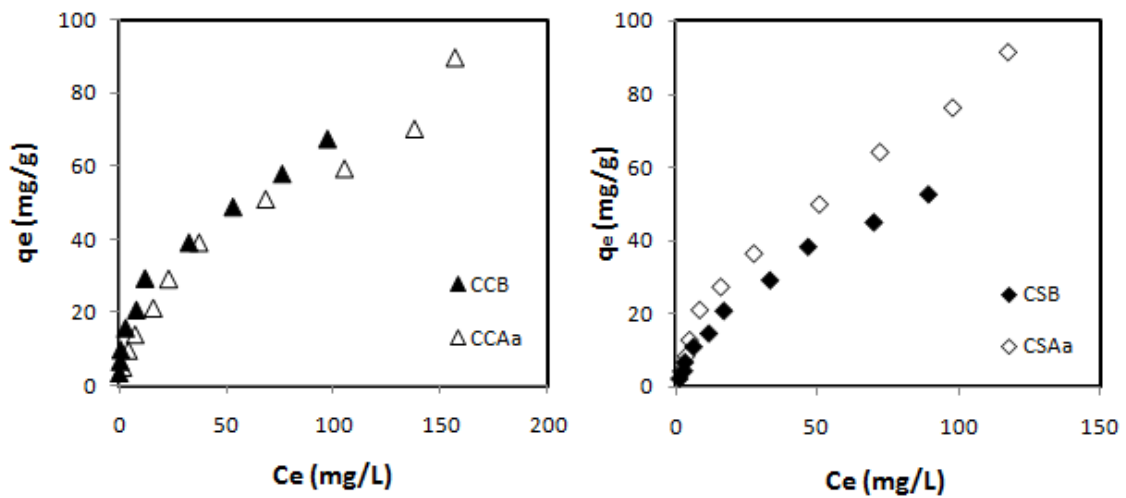
#### III.4.1. Effet de la concentration du soluté sur la décoloration

Les résultats de la figure III.6 montrent que la capacité d'adsorption des quatre matériaux augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BC. Au-delà d'une concentration de 300 mg/L on observe que on ne peut pas avoir un palier, nous pouvons donc effectuer des concentrations supérieures à 300 mg/L pour obtenir un palier qui est dû à la saturation des sites actifs des quatre adsorbants en présence d'une teneur élevée en colorant [29].



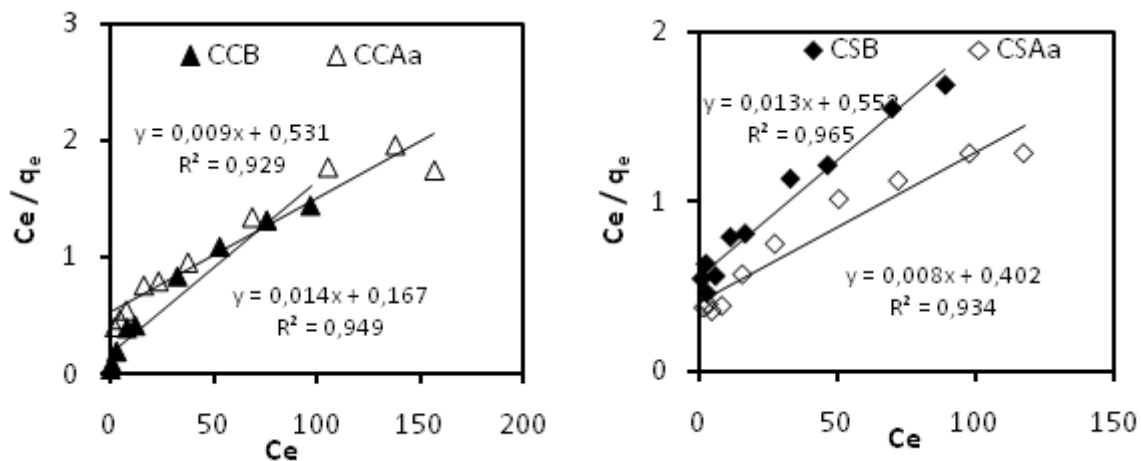
**Figure III.6 :** Effet de la concentration des colorants sur la décoloration (CCB ( $m = 0,075$  g); CCAa ( $m = 0,04$  g), CSB ( $m = 0,01$  g) et CSAa ( $m = 0,05$  g),  $V = 25$  mL;  $t = 4$  h;  $pH = 2,2$  ;  $T = 25^{\circ}C$ ).

Dans la figure III.7 on observe que la capacité d'adsorption des quatre matériaux augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle de colorant.

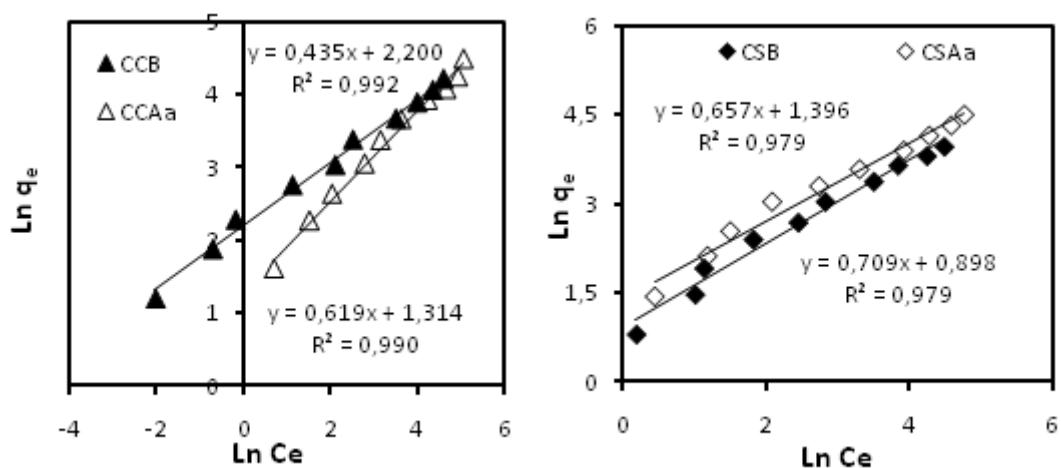


**Figure III.7 :** Isotherme d'adsorption du BC sur la caroube brute et activée (CCB ( $m = 0,075$  g) ; CCAa ( $m = 0,04$  g) ; CSB ( $m = 0,1$  g); CSAa ( $m = 0,05$  g);  $V = 25$  ml ;  $T = 25^{\circ}C$ ;  $t = 4$  h ;  $pH = 2,2$ ).

Après l'analyse des surnageant et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.8 et III.9.



**Figure III.8 :** Linéarisation de l'équation de Langmuir dans le cas des systèmes adsorbant /adsorbât étudiés (pH = 2.2 ; V = 25 mL; t = 4 h; T = 25°C).



**Figure III.9 :** Linéarisation de l'équation de Freundlich dans le cas des systèmes adsorbant / adsorbât étudiés (pH = 2.2; V = 25 mL; t = 4 h; T = 25°C).

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich calculées par régression linéaire (Tableau III.2).

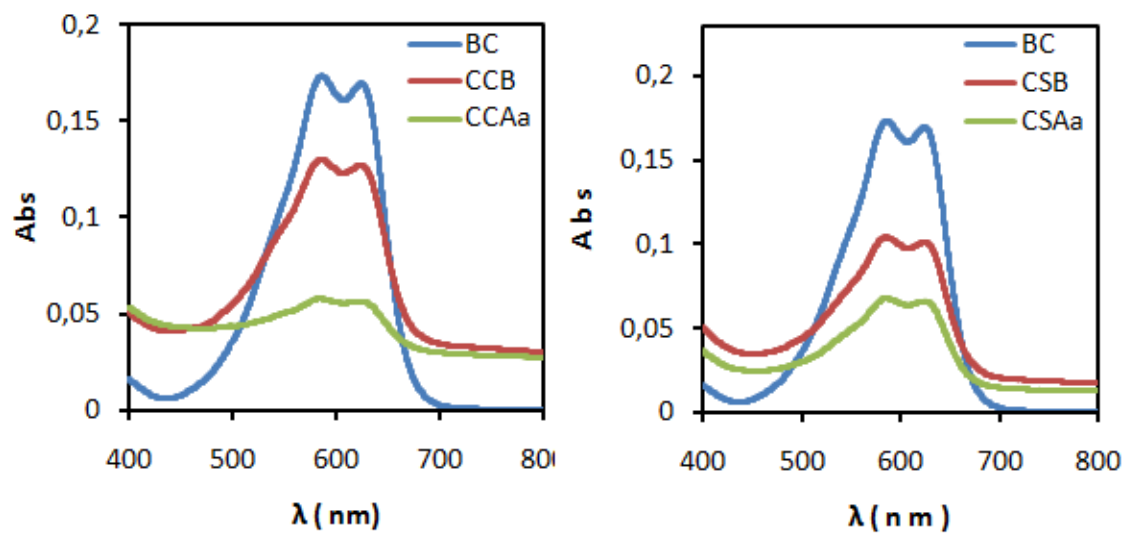
**Tableau III.2 :** Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Adsorbants	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg .g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L. mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )	n	$R^2$
CCB	71,42	0,08	0,95	158,48	2,29	0,99
CCAa	111,11	0,01	0,93	20,60	1,61	0,99
CSB	76,92	0,02	0,96	7,90	1,41	0,98
CSAa	125	0,01	0,93	24,88	1,52	0,98

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption, de colorant Bleu de Cibacron (BC) par les cosses de caroube (cultivée et sauvage), est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Freundlich (avec d'excellents coefficients de régression linéaire  $R^2$  qui sont très proches de l'unité).

### III.5. Capacité d'adsorption :

Nous présentons les spectres UV visible dans la figure III.10 du pouvoir adsorbant des matériaux préparés dans les mêmes conditions. On constate que le pouvoir activant de la poudre de caroube cultivée imprégnée dans l'acide sulfurique (CCAa) est plus élevé pour l'adsorption de BC par rapport au brute (CCAa : 66,7 % ; CCB : 25 %). Le matériau sauvage activé avec l'acide sulfurique (CSB) donne le meilleur rendement (61 %) comparé avec le brute (40,4 %). En comparant le pouvoir activant de la poudre de caroube brute des deux variétés cultivée et sauvage, pour l'adsorption de colorant BC ( $ABS_i = 0,1694$ ), on constate que le taux d'abattement du colorant BC pour la poudre de caroube cultivée [ $CCB (ABS_f = 0,127)$  ; 25 %] est moins élevé par rapport au sauvage [ $CSB (ABS_f = 0,101)$  ; 40,4 %].



**Figure III.10 :** Spectre UV– visible du colorants BC sans matériaux et avec matériaux

(pH = 2,2 ; V = 25 ml ; T = 25 °C ; t = 2 h ; C<sub>0</sub> = 20 mg/L).

# **Conclusion générale**

Dans ce travail, l'aptitude du matériau déchet testé comme sorbant : écorces de caroube (variété : cultivée et sauvage), pour l'élimination du colorant synthétique : Bleu Cibacron BC en solutions aqueuses synthétiques a été démontrée en mode batch et en milieu très acide.

On constate que :

- Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux, en particulier la caroube cultivée, en matière de décoloration des milieux aqueux contaminés par le colorant organique BC.
- Les études cinétiques et les isothermes d'adsorption ont été menées pour éclaircir le mode de fixation de colorant sur les quatre matériaux testés.
- les matériaux activés avec l'acide sulfurique ont une activité adsorbante plus grande par rapport aux matériaux bruts.
- La capacité d'adsorption de colorant sur écorces de CCB et CSB s'est nettement améliorée en milieu fortement acide ( $\text{pH} = 2,2$ ).
- l'activation chimique des deux type de la caroube a amélioré le pouvoir adsorbant du colorant BC, le rendement d'élimination pour la même quantité d'adsorbant  $m=0,05\text{g}$  augmente de ( $R_{CCB} = 80\%$ ) à ( $R_{CCAA} = 90\%$ ), et ( $R_{CSB} = 83\%$ ) à ( $R_{CSAA} = 91\%$ ).
- L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 30 mn pour les deux variétés (CCB et CCAa) par contre au bout de 135 et 120 mn l'équilibre s'établit pour CSB et CSAa respectivement.
- La cinétique de processus d'adsorption suit le modèle pseudo-second ordre.
- On a constaté que plus la solution est concentrée, plus la capacité d'adsorption maximal est importante. On obtient une meilleure adsorption avec  $q_{\text{max}} = 67\text{ mg/g}$  pour une concentration de 300 mg/L en utilisant 0,075 g/ 25 mL d'adsorbant(CCB) et de 55 mg/g pour la même concentration en utilisant 0,1 g/25 mL d'adsorbant(CSB) à température ambiante et au  $\text{pH} = 2,2$ , après 4 h d'agitation réactionnelle avec un rendement d'élimination ( $R_{CCB} = 98\%$ ) et ( $R_{CSB} = 88\%$ ).
- Le modèle de Freundlich décrit de manière adéquate les données d'équilibres de Sorption ; les molécules du colorant sont alors adsorbées en multicouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution

# **Références bibliographiques**

- [1] Adsorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [2]"Absorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing et coll. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications" Academic Press 2nd edition (2014).
- [4] L-M Sun, F. Meunier, N. Brodu, M-H Manero "Adsorption - Aspects théoriques" techniques de l'ingénieur J2730 V2 (2016).
- [5] P. Le Cloarec, "Adsorption en traitement de l'air" Techniques de l'Ingénieur, G1770 V1 (2003).
- [6] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, et al. "Recommendations for the characterization of porous solids" Pure and Applied Chemistry, vol 66(8), pages 1739-1758 (1994).
- [7] Volesky B., *Biosorption of Heavy Metals*, 1990, Floride, CRC Press (ISBN 0849349176).
- [8] Ahalya, N. ; Ramachandra, T.V. ; Kanamadi, R.D. (décembre 2003), Biosorption of Heavy Metals, Research Journal of Chemistry and Environment 7 (4).
- [9] Schildmeyer, A. ; Wolcott, M. ; Bender, D. (2009), Investigation of the Temperature-Dependent Mechanical Behavior of a Polypropylene-Pine Composite, J. Mater. Civ. Eng. 21 (9): 460–6.
- [10] Bhatti, Haq N. ; Nasir, Abdul W. ; Hanif, Muhammad A. (avril 2010), Efficacy of *Daucus carota* L. waste biomass for the removal of chromium from aqueous solutions, Desalination 253 (1–3): 78–87.
- [11] Susan E. bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian. A review of potentially low - cost sorbents for heavy metals. Water Res., 1999, 33, pp. 2469- 2479.

- [12] Gregorio Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biores. Technol.*, 2005, 97, pp. 1061-1085.
- [13] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. *Int. J. Miner. Process.*, 1998, 53, pp. 107-120
- [14] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technol.*, 2006, 97, pp. 104-109.
- [15] Vavilov N .I.,1951.the origin , Variation , Immunity, and Breeding of Cultivated Plants translated from the Russian by K.S. Chester . The Press Co., New York.
- [16] HADDARAH Amira. L'influence des cultivars sur les propriétés fonctionnelles de lacaroube, L'Université Libanaise (Ecole Doctorale des Sciences et Technologie)-2013.
- [17] ZIDANE Yamina . 2013 traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiels matériaux biodegradable , mémoire de master , université Mouloud Mammeri Tizi ouzou .
- [18] N. Barka . l'élimination des colorants de sunthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté , thèse doctorat , Faculté des Sciences , Agadir ( 2008) .
- [19] GUECHI EL –Khamssa . Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût , thèse doctorat , Faculté des Science de l'Ingéniorat (2013) .
- [20]M.M.Higarashi , W .F Jardim , *Catal . Today* 76 (2002) 201-207.
- [21]Willmott N. J, Guthrie J.T, Nelson G . The biotechnology approach to colour removal form textile effluent . *JSDC* , 1998 , 114 , 38-41.
- [22] P. Cooper , *Colour in dyestuff effluent , the society of dyers and colourists* , Oxford : Aden press , 1995.
- [23] Pignon-Metivier H.. Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone couplage ultrafiltration - Adsorption, Nantes, Université de Nantes, 2001, 244p.

[24] LAGERGREN, S. (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4) : 1-39.

[25] Ho, Y.S. and G. McKay, "Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood," Process Saf. Environ. Protect., 76 (B), 183–191 (1998).

[26] Khormaei M, Nasernejad B, Edrisi M, Eslamzadeh T (2007). Copper biosorption from aqueous solution by sour orange residue. J. Hazard. Mater., 149: 269-274 .

[27] Errais , E., Thèse de Doctorat , Université de strasbourg , France (2011).

[28] Makhlouf, M., Hamacha, R., Villières, F., Bengueddach, A., International Journal of Innovation and Applied Studies 3 (2013) 1116.

[29] Deniz F., Saygideger S. D., Desalination 262 (2010) 161.

## **Résumé**

Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination de colorant organiques Bleu Cibacron (BC) par adsorption sur les cosses de caroube variété cultivée et sauvage issu de village de Ait Moussa, Commune Timizart, Daira Ouagunoun). Les deux adsorbants ont été préalablement caractérisés. Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale de colorant, L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption des colorant sur les deux matériaux est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites d'une manière satisfaisante par le modèle mathématique de Freundlich. Le pH acide de la solution influence sur le rendement de décoloration.

**Mots clés:** Caroube cultivée ; Caroube sauvage ; Décoloration ; Bleu Cibacron ; Adsorption .

## **Abstract:**

In this work, we study the elimination of organic dye Blue Cibacron (BC) by adsorption on carob husks cultivated and wild variety from village of Ait Moussa, Commune Timizart, Daira Ouagunoun). Both adsorbents were previously characterized. A series of experiments was then carried out in order to study the influence on the adsorption capacity of certain parameters such as the mass of the adsorbent, the pH, the contact time, the initial dye concentration, all the results obtained show that the kinetics of adsorption of the dye on the two materials is well described by the model of the second order. The adsorption isotherms of the adsorbent / adsorbate systems studied are described in a satisfactory manner by the Frandlich mathematical model. The acidic pH of the solution influences the decolorization yield.

**Key words:** Cultivated carob; Wild carob; Discoloration; Blue Cibacron; Adsorption