



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

M^{elle} : HACHEMI FATIHA

M^{elle} : MORTAD WAHIBA

Sur le thème

Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot

Soutenu publiquement le 10 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme MERGHACHE Salima	professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr FERRAH Nacer	Maitre de conférences	Centre universitaire de Naama	Examineur

*Laboratoire de chimie inorganique et l'environnement (LCIE)
Tlemcen - Algérie*

Dédicace

Nous dédions ce travail :

A nos parents qui nous sont très chers et dont le soutien nous avant toujours aidé à réussir dans la vie nous espérons qu'ils sont fières de nous et de notre travail , car nous somme fièrtes d'avoir des tels parents.

A nos chères sœurs et nos chers frères.

A tous nos amis et nos collègues.

A tous ceux et celles qui sont chères à nos cœur.

A tous ceux qui nous aidons, de prés ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

 *Mortad wahiba*

 *Hachemi fatiha*

REMERCIEMENT

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Les travaux de recherches qui font l'objet de ce mémoire, ont été réalisés au cotutelle avec le Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'Université Abou Bakr BELKAID.

Il a été dirigé par Madame MOKHTARI Malika, professeur à l'Université de Tlemcen à qui on adresse notre profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apportés en vue de concrétiser ce travail et de nous avoir accueillies au sein de ce laboratoire, et d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

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

Il nous est agréable d'associer à ces remerciements Mr. Ferrah Nacer Maître de conférences au centre universitaire de Nâama d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Enfin, c'est avec un grand plaisir, qu'il nous est donné aujourd'hui d'exprimer notre vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire LCIE, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Nous ne saurions oublier tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont prodigué leurs encouragements et nous ont offert leurs soutiens.

LISTE DES SYMBOLES

A_t : Absorbance à l'instant t .

A_0 : Absorbance à l'instant $t = 0$

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

C_0 : Concentration initiale du polluant en mg/l.

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre en mg/l.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DBO: Demande biochimique en oxygène.

DRX : Diffraction des rayons X.

d : Distance réticulaire entre deux plans atomique adjacents d'une même famille.

d : Densité de support (g.ml^{-1}).

H% : Humidité exprimée en pourcentage.

IR : Spectroscopie infra rouge.

k_1 : Constante de vitesse de modèle pseudo premier ordre (mn^{-1}).

k_2 : Constante de vitesse de modèle pseudo-second ordre (g/mol.mn).

K_F, n : Constantes thermodynamiques de l'équilibre de l'adsorption du modèle de Freundlich.

K_T : Constante de Temkin (L.mg^{-1}).

K : Kelvin.

MV2B : Méthyle Violet 2B.

MG : Vert malachite.

m_0 : Masse initiale de l'adsorbant utilisée (g).

m : Masse d'adsorbant utilisé en gramme.

m_1 : Masse finale après le séchage (g).

mn : Minute.

P : Pression.

P_0 : Masse totale de matériau avant tamisage (Kg).

P : Masse de matériau après tamisage (Kg).

pH : Potentiel d'hydrogène.

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t .

Q_{max} : Capacité maximale de saturation de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$).

$Q(\%)$: Pourcentage en masse de tamisât.

R : Constante des gaz parfaits ($R= 8.314 J/ mol K$).

$R(\%)$: Rendement d'élimination du polluant.

T : Température absolue. t : Le temps (mn).

UV : Ultraviolet fournie par la lampe UV.

UV-Visible : Ultraviolet- Visible.

V : Volume de la solution du polluant en L.

ΔH° : Enthalpie libre.

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption en ($J.mol^{-1}$).

ΔG° :Energie libre.

ΔS° : Entropie.

λ :Longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181A^\circ$).

θ : Angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

ρ : Masse volumique (g/ml).

Liste des ILLUSTRATIONS

Figures

<u>Figure1</u> :Formule chimique d'azoïque.....	6
<u>Figure2</u> :Formule chimique de l'antraquinone.....	6
<u>Figure 3</u> : Formule chimique d'indigoïde.....	6
<u>Figure4</u> : formule chimique de xanthene.....	7
<u>Figure5</u> : formule chimique de phtalocynines.....	7
<u>Figure6</u> : formule chimique des colorants nitrés.....	7
<u>Figure 7</u> : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	15
<u>Figure8</u> : La photo d'escargot.....	25
<u>Figure 9</u> : la coquille brute avant (A) et après (B) le broyage.....	27
<u>Figure 10</u> : Exemples de modes de vibration possibles.....	28
<u>Figure 11</u> : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.....	31
<u>Figure 12</u> : Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation des colorants sur la coquille d'escargot.....	32
<u>Figure 13</u> : La longueur d'onde maximale du méthyle violet.....	34
<u>Figure 14</u> : la courbe d'étalonnage de MV2B à 580 nm.....	34
<u>Figure 15</u> : La longueur d'onde maximale du vert malachite.....	35
<u>Figure 16</u> : la courbe d'étalonnage de MG à 617nm.....	35
<u>Figure 17</u> : Diagramme de diffraction des rayons X de la coquille d'escargot.....	37
<u>Figure 18</u> : Diagramme de diffraction des rayons X de la coquille d'escargot après adsorption du MV2B.....	37
<u>Figure 19</u> : Diagramme de diffraction des rayons X de la coquille d'escargot après adsorption du MG.....	37
<u>Figure 20</u> : Spectre IR de la coquille d'escargot avant adsorption du colorant.....	38
<u>Figure 21</u> : Spectre IR de la coquille d'escargot après adsorption du MV2B.....	38
<u>Figure 22</u> : Spectre IR de la coquille d'escargot après adsorption du MG.....	38
<u>Figure 23</u> : Influence de la granulométrie sur l'adsorption du MV2B et MG par la coquille d'escargot.....	40

<u>Figure 24</u> : Effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.....	41
<u>Figure 25</u> : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des polluants.....	41
<u>Figure 26</u> : Influence du pH sur l'adsorption des colorants sur la coquille d'escargot.....	43
<u>Figure 27</u> : Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.....	44
<u>Figure 28</u> : Influence de la température sur le rendement d'adsorption des polluants.....	44
<u>Figure 29</u> : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 2ppm, à des températures variables.....	46
<u>Figure 30</u> : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 5ppm, à des températures variables.....	47
<u>Figure 31</u> : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 10ppm, à des températures variables.....	48
<u>Figure 32</u> : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 20ppm, à des températures variables.....	49
<u>Figure 33</u> : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 40ppm, à des températures variables.....	50
<u>Figure 34</u> : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 60ppm, à des températures variables.....	51
<u>Figure 35</u> : Graphes cinétiques de l'adsorption du MG par le modèle pseudo premier ordre sur la coquille d'escargot à 20,30, 50°C.....	52
<u>Figure 36</u> : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur la coquille d'escargot à 10,20, 50°C.....	53
<u>Figure 37</u> : Graphes cinétiques de l'adsorption du MG par le modèle pseudo second ordre sur la coquille d'escargot à 20,30, 50°C.....	54
<u>Figure 38</u> : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo second ordre sur la coquille d'escargot à 10,20, 50°C.....	55
<u>Figure 39</u> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot selon le modèle de Langmuir.....	57
<u>Figure 40</u> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot selon le modèle de Langmuir.....	58
<u>Figure 41</u> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot selon le modèle de Freundlich.....	58

<u>Figure 42</u> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot selon le modèle de Freundlich.....	59
<u>Figure 43</u> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot selon le modèle de Temkin.....	59
<u>Figure 44</u> : Modélisation des isothermes d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot selon le modèle de Temkin.....	60
<u>Figure 45</u> : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot à des températures variables (10, 20, 50°C).....	62
<u>Figure 46</u> : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot à des températures variables (20, 30, 50°C).....	63
<u>Figure 47</u> : la variation de Ln Ke en fonction de 1/T dans le cas du MV2B.....	64
<u>Figure 48</u> : la variation de Ln Ke en fonction de 1/T dans le cas du MG.....	64
<u>Figure 49</u> : Variation des rendements d'adsorption en fonction du temps au cours de l'adsorption simultanée (580 : MV2B ; 617 : MG).....	66
<u>Figure 50</u> : Graphes cinétiques de l'adsorption simultanée du MV2B et du MG par le modèle pseudo premier ordre sur la coquille d'escargot à 20°C.....	66
<u>Figure 51</u> : Graphes cinétiques de l'adsorption simultanée du MV2B et du MG par le modèle pseudo second ordre sur la coquille d'escargot à 20°C.....	67

Tableaux

<u>Tableau 1</u> : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	5
<u>Tableau 2</u> : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	15
<u>Tableau 3</u> : Les propriétés physico-chimiques du MV2B.....	29
<u>Tableau 4</u> : Caractéristiques physico-chimiques du MG.....	30
<u>Tableau 5</u> : Les conditions opératoires du processus d'adsorption pour le Méthyle Violet.....	32
<u>Tableau 6</u> : Le taux d'humidité du matériau en fonction du temps.....	36
<u>Tableau 7</u> : Le pourcentage en masse de la coquille d'escargot en fonction de la taille des grains.....	39
<u>Tableau 8</u> : Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.....	56
<u>Tableau 9</u> : Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption des deux colorants MV2B et MG sur la coquille d'escargot.....	61
<u>Tableau 10</u> : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MG et du MV2B sur la coquille d'escargot.....	65
<u>Tableau 11</u> : Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.....	67

Introduction générale	1
Mise au point bibliographique	
1- Les différents types de pollution.....	3
1-1-Pollution des eaux.....	3
1-2-Pollution des sols.....	3
1-3-Pollution de l'air.....	3
2- Pollution de l'eau	3
2-1-Sources de pollution de l'eau	3
2-2-Principaux polluants de l'eau.....	4
3-Les colorants.....	4
3-1-Historique.....	4
3-2-Définition.....	5
3-3-Classification des colorants.....	5
3-4-Toxicité des colorants.....	8
4- Méthodes de traitement des eaux.....	10
4-1-Méthodes physiques.....	10
4-2-Méthodes chimiques.....	11
4-3-Méthodes biologiques.....	12
5-Phénomène d'adsorption.....	12
5-1-Historique.....	12
5-2-Définition.....	13
5-3-Paramètres affectant l'adsorption.....	13
5-4-Types d'adsorption.....	14
5-5-Mécanisme d'adsorption.....	15
5-6-La cinétique d'adsorption.....	16
5-7-Classification des isothermes d'adsorption.....	18

5-8-Modèles d'isothermes d'adsorption.....	19
5-9-Application de l'adsorption en phase liquide.....	22
5-10-Paramètres thermodynamiques.....	22
5-11-Adsorbants.....	23
6-Coquille d'escargot.....	24

Partie expérimentale

Matériels et méthodes

1-Introduction.....	26
2- L'adsorbant.....	26
2-1. Échantillonnage et présentation du matériau étudié	26
2-2. Caractérisation de l'adsorbant	27
2-2-1. Analyse granulométrique.....	27
2-2-2. Diffraction des rayons X (DRX)	27
2-2-3. Spectroscopie Infrarouge (IR)	28
2-2-4. La teneur en eau.....	28
2-2-5. La masse volumique.....	28
3. Les adsorbats.....	29
3-1. Généralités sur les deux colorants.....	29
3-2. Méthodologie d'analyse des colorants étudiés.....	30
4. Description des essais d'adsorption	31
5. La cinétique d'adsorption	33
Résultats et discussion	
1. Résultats d'analyse des colorants étudiés	34
2. Caractérisation des matériaux utilisés.....	35
3. Recherche des conditions optimales de l'adsorption	39
3-1.Effet de la granulométrie	39
3-2.Effet de la vitesse d'agitation	40
3-3. Effet de la dose d'adsorbant.....	41
3-4.Effet du pH.....	42
3-5. Effet du temps de contact.....	43

3-6. Effet de la température	44
4. Etude de la cinétique de rétention	45
5. Modélisation des cinétiques d'adsorption	52
5-1. Le modèle pseudo premier ordre.....	52
5-2.Le modèle pseudo second ordre	54
6. Modélisation des isothermes d'adsorption	57
7. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	62
8. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	63
9. Adsorption simultanée des deux colorants.....	65
Conclusion générale.....	68
Références bibliographiques.....	70

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus précieuses de notre planète, qui représente plus de deux tiers de la surface de la terre, c'est pourquoi sa pollution par les produits chimiques organiques et inorganiques est une grave préoccupation environnementale [1].

L'activité humaine, qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollution qui peuvent être permanentes, périodiques ou encore accidentelles ou aiguës.

L'eau est dite polluée lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantité très importante des substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou issues d'activités humaines [2].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardu à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables [3,4], donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration [5].

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation [6].

Le processus d'adsorption est l'une des technologies les plus disponibles et les plus utilisées pour éliminer les contaminants organiques dans le traitement des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus classique [7], en raison de sa grande capacité d'adsorption, de sa cinétique rapide d'adsorption et de sa facilité relative de régénération [8]. Mais, l'application de cette méthode est très coûteuse ; pour cela les chercheurs ont pensé à d'autres adsorbants moins chers et plus efficaces telle que la coquille d'escargot.

L'utilisation de la coquille d'escargot a été jugée efficace comme adsorbant, surtout dans l'élimination des métaux lourds comme le plomb, en fonction de sa capacité d'adsorption, de sa surface disponible et de la sorption [9].

Ce travail est constitué de trois parties principales, une partie théorique, une partie expérimentale et une partie regroupant les résultats et les discussions.

La partie théorique est constituée de toutes les définitions et les notions générales sur la pollution, les colorants, les différentes techniques de dépollution et la méthodologie d'adsorption en citant ainsi les différents types de modèles cinétiques, les modèles d'isothermes d'adsorption, les paramètres thermodynamiques et les adsorbants utilisés.

La partie expérimentale décrit le matériau utilisé, son origine et la méthodologie expérimentale suivie pour sa préparation, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués et les techniques de caractérisations les plus utiles et répandues pour identifier notre matériau. Cette partie présente aussi les méthodes d'analyse des échantillons pollués utilisées. La seconde étape sera consacrée à la mise en place de la méthodologie d'adsorption des colorants choisis sur l'adsorbant (coquille d'escargot). Plusieurs facteurs seront examinées pour optimiser le procédé testé.

La troisième partie est consacrée à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

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

Mise au point bibliographique

1-Les différents types de pollution

La pollution est l'introduction des substances étrangères nocives dans un écosystème de manière directe ou indirecte qui provoquent sa dégradation physique et chimique.

Il existe trois grands types de pollutions, pollution des eaux, des sols et de l'air :

1-1-Pollution des eaux : l'eau est le vecteur choisi par l'homme pour éliminer la plupart de ses déchets. Les différentes applications de l'eau par l'homme donnent lieu à la formation des eaux usées, présentes en différentes concentrations. D'autre part, presque tous les processus industriels et artisanaux consomment de l'eau et rejettent des eaux résiduaires.

1-2-Pollution des sols : la dégradation du sol peut être considérée comme une accumulation de plusieurs effets provoqués par les polluants anthropologiques sur les diverses transformations physique, chimique et biologique se déroulant dans le sol [10]. Beaucoup de substances sont absorbées par les plantes et, dans certaines conditions sont tellement accumulées qu'elles peuvent causer des dommages chez les animaux et les hommes à travers la chaîne alimentaire [11].

1-3-Pollution de l'air : la pollution de l'air signifie l'ensemble des rejets de composés toxiques libérés par l'homme dans l'atmosphère, mais aussi les substances malodorantes qui sans être vraiment dangereuses dans l'immédiat pour les organismes vivants exercent tout de même une action perturbatrice sur l'environnement [10].

2-Pollution de l'eau

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre.

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines [12,13].

2-1-Sources de pollution de l'eau

Il existe des sources naturelles de contamination des eaux, tels que les ressorts despoisons, les suintements de pétrole, l'érosion et la sédimentation ; mais la plupart des discussions sur la pollution de l'eau se rapportent aux changements d'origine humaine qui affectent la qualité de l'eau ou son utilisation [14].

La pollution de production peut être considérée sous la rubrique des quatre grands secteurs d'activités humaines : l'industrie, l'énergie, le transport et l'agriculture [15].

2-2-Principaux polluants de l'eau

2-2-1-Les polluants chimiques

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses [16]. Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques [17].

2-2-2-Les polluants physiques

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourdes que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau) [17].

2-2-3-Les polluants biologiques

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par conséquent l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [18].

3-Les colorants

3-1-Historique

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire ou ils sont naturels d'origine animale ou végétale et même extraits de minerais, jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais [19].

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858. Les colorants ont été appliqués quotidiennement pour la peinture et la teinture du papier et du vêtement [20].

Au début de 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [21].

3-2-Définition

Les colorants sont typiquement en fonction des groupes structuraux et de la couleur, ainsi que par charge ionique lors de la dissolution en solution aqueuse [22].

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes (tableau 1) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques anthracène, perylène...)[22].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [23].

Groupements chromophores	Groupementsauxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donateurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)

3-3-Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques [24]. Les colorants sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur domaine d'application [25].

3-3-1-Classification chimique

La classification chimique est la fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore

- a. **Colorant azoïque** : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques (figure 1) ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [26].

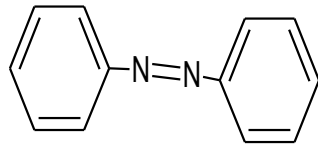


Figure1: Formule chimique d'azoïque.

- b. **Les colorants anthraquinoniques** : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂(figure 2) [26].

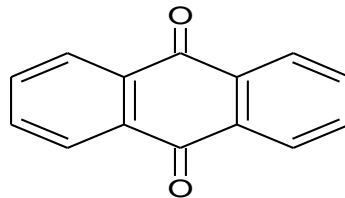


Figure2 :Formule chimique de l'anthraquinone.

- c. **Les colorants indigoïdes** : leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure 3)[24].

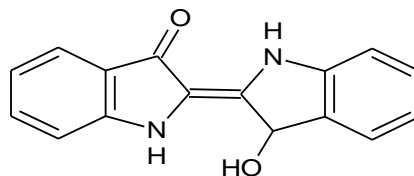


Figure 3: Formule chimique d'indigoïde

- d. **Les colorants xanthènes** : ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines (figure4) [27].

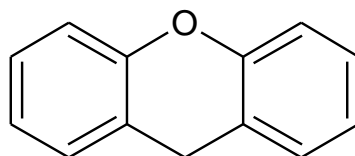


Figure4 : formule chimique de xanthene

- e. **Les colorants phtalocynines** : ces colorants ont une structure basée sur l'atome centrale de cuivre ou d'un autre métal de transition (figure 5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....) [27].

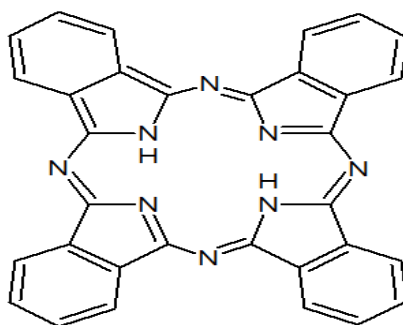


Figure5 : formule chimique de phtalocynines.

- f. **Les colorants nitrés et nitrosés** : ces composés constituent une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur coût modéré (figure 6). Leur structure moléculaire, se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].

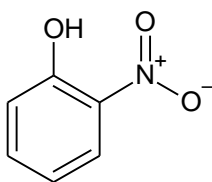


Figure6 : formule chimique des colorants nitrés

3-3-2-Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[29].

- a. **Les colorants à mordant** : ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [28].
- b. **Les colorants acides ou anioniques** : solubles dans l'eau, ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) au bain légèrement acide [29].
- c. **Les colorants basiques ou cationiques** : les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelque nylon et polyester. Les colorants basiques sont des dérivés mono-ou diazoïques ainsi que les dérivés azino [30].
- d. **Les pigments** : les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [30].
- e. **Les colorants de cuve** : les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin et autres fibres cellulosiques [31].
- f. **Les colorants dispersés** : les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [31].

3-4-Toxicité des colorants

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

3-4-1-Les dangers évidents

➤ Eutrophisation

L'eutrophisation des milieux aquatiques est provoquée par l'augmentation de la concentration des nitrates et des phosphates dans le milieu. La dégradation des colorants sous l'action des microorganismes produit des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques

accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [32].

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [33].

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al, ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [34].

3-4-2- Les dangers à long terme

➤ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [35]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles.

➤ **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [24].

➤ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [36]. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [37], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [38].

➤ **Sous-produits de chloration (SPC)**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [39] pouvant atteindre plusieurs dizaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [40,41].

4-Méthodes de traitement des eaux

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives : La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques. La deuxième étape se divise en trois types : méthodes physique, chimique et biologique [24, 36, 42, 43].

4-1-Méthodes physiques

- L'adsorption : est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un

solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [44-46].

- **Les techniques membranaires** : les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc.... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [47,48].
- **Coagulation/floculation** : la coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever d'avantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur [49]. Des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformées par des flocculants 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 soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [50,51]

4-2-Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- le traitement des déchets organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec les oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [52].

Il y a d'autres techniques que l'oxydation chimiques telle que l'échange ionique.

4-3-Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [53,54].

On trouve deux types de traitement :

- Traitement aérobie : en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement Demande chimique en oxygène (DCO), demande biochimique en oxygène (DBO) et les produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.... [55] ;

- Traitement anaérobie : À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau [56], de l'azote, du soufre [55].

5-Phénomène d'Adsorption

5-1-Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux [57]. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. Bain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [58].

5-2-Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [59].

L'adsorption est un phénomène mettant en jeu l'affinité des surfaces d'un adsorbant solide sur lequel vient se fixer, selon divers processus, un adsorbat, soit des ions, des molécules de gaz, des polymères, des micro-organismes, etc. présents dans un liquide [60].

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbat / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [57].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [61].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [62].

5-3. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [63, 64]. Il s'agit des paramètres suivants :

- **L'adsorbant :**

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.

- La nature des groupements fonctionnels de surface.

- **L'adsorbat :**

- Sa taille moléculaire, sa polarité et sa solubilité.

- **Les conditions opératoires :**

- le pH de la solution, la concentration en adsorbat et en adsorbant, les forces ioniques, la température de la solution, le temps de contact adsorbat-adsorbant et la vitesse d'agitation [65].

5-4-Types d'adsorption

On distingue deux types :

5-4-1-Adsorption physique ou physisorption

Physisorption ou adsorption de Van Der Waals résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [66].

5-4-2-Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [67]. L'énergie d'adsorption est élevée, supérieur à 50 kJ/mole ce qui rend la désorption (tableau 2)[68].

Tableau 2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [69].

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

5-5-Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale du processus (figure 7).

- 1- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant)) ;
- 2- Diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- 3- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [70].

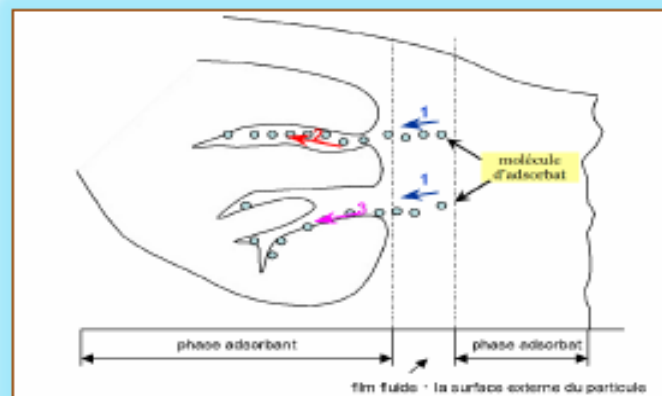


Figure 7 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.

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

5-6- la cinétique d'adsorption

Calcul de capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante [71-72] :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

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

C_0 : Concentration initiale du polluant en mg. L⁻¹ ;

C_e : Concentrations du polluant à l'équilibre en mg. L⁻¹ ;

V : volume de la solution du polluant en L ;

m : masse de l'adsorbant utilisée en g.

Modèles cinétiques d'adsorption

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

➤ Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation de Lagergren [73] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q) \quad (2)$$

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites $Q = 0$ à $t = 0$ et $Q_t = Q$ à $t = t$

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

Où ;

k_1 : constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}) ;

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

t : temps (min).

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction : $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t$ où $-k_1$ et $\ln(Q_e)$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre :**

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

Avec k_2 constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{Q_t} = 1 / (k_2 \cdot Q_e^2) + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

La quantité adsorbée Q_e et la constante de vitesse k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/Q_t en fonction de t [74].

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [74].

$$Q = k_d \cdot t^{1/2} + C_d \quad (6)$$

k_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$) ;

C_d : l'ordonnée à l'origine (mg/g) si $Q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à k_d [75].

5-7-Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées [76]:

1. S (Sigmoide)
2. L (Langmuir)
3. H (Haute affinité)
4. C (partition Constante).

a - Classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [76].

b-Classe C : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [77].

c-Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [78].

d- Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe

fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [78].

5-8-Modèles d'isotherme d'adsorption

5-8-1-Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1926) permet une représentation dans la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par [79]:

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \quad (7)$$

Avec :

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

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

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

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

$$\ln Q_e = \ln K + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (8)$$

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

5-8-2-Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise. L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante [79]:

$$Q_e = Q_{\max} \cdot [(K \cdot C_e) / (1 + K \cdot C_e)] \quad (9)$$

Avec :

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

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

Q_{\max} : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K \cdot C_e$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q_e tend vers Q_{\max} ;

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

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

$$Q_e = Q_{\max} \cdot K \cdot C_e \quad (10)$$

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

$$1/Q_e = [(1/Q_{\max} \cdot K) \cdot (1/C_e) + (1/Q_{\max})] \quad (11)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_{\max} \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{\max}$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_{\max} et K [80,81].

5-8-3-Modèle de Temkin

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

- ✓ La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- ✓ L'hétérogénéité de la surface [82].

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

$$Q_e/Q_{\max} = (RT/\Delta Q) \ln(KT.C_e) \quad (12)$$

Avec :

R = 8,314 J/mole.K ;

T : température absolue (en K) ;

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J/mole) ;

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

Ce tracé permet de déterminer la pente **Bt = Q_{max}.RT/ΔQ**, puis en introduisant une valeur de Q_{max} (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption ΔQ [77,83].

5-8-4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [84]:

$$\frac{Q_t}{Q_m} = \frac{k_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + \frac{(k_B - 1)C}{C_0}\right]} \quad (13)$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C₀ : Concentration initiale (mg/L).

Q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

Q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B: Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (13) en **C/Q_e(C₀-C)** en fonction de **C/C₀** permettent de déterminer le K_B et q_m.

$$\frac{C}{Q_e(C_0 - C)} = \frac{1}{Q_m \cdot K_B} + \frac{K_B - 1}{Q_m \cdot K_B} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (14)$$

5-9-Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agisse toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent :

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique) ;
- La dessiccation des produits organiques industriels [85].

5-10- Paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [86]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [87] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (16)$$

$$\ln K_e = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (17)$$

Où :

ΔG° : l'énergie libre ; ΔH° : l'enthalpie ; ΔS° : l'entropie ;

R : la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J/ mol K}$).

K_e : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption. Selon Ahlam M. Farhan et coll. [88],

$$K_e = C_{ae} / C_e \quad (18)$$

C_{ae} : la masse en mg de l'adsorbat adsorbée par litre de solution à l'équilibre,

$C_{ae} = C^\circ - C_e$, C_e : la concentration de la solution de l'adsorbat à l'équilibre. Si

Si nous portons graphiquement $\ln K_e$ en fonction de $1/T$, nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ / R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ / R$.

5-11- Adsorbants :

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 / \text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2 / g [89]. La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur. On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes : Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$; Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$; Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ [89]. On distingue cinq grands types d'adsorbants physiques : les charbons actifs, les zéolites, les aluminés, les gels de silice et les argiles activées. Grâce à leur structure cristalline, les argiles et les zéolites sont les bons adsorbants naturels.

Les principaux adsorbants

Le charbon actif est l'adsorbant le plus classique [7], particulièrement et couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption, de la cinétique rapide [90]. Il est produit à partir de matières organiques (bois, tourbes...) carbonisées puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ($700\text{-}1500 \text{ m}^2 / \text{g}$) et une porosité également très élevée [91].

Les argiles : L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [92]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Les argiles les plus fréquemment étudiées en tant qu'adsorbant sont la montmorillonite, la kaolinite, l'illite et la bentonite [92, 93].

Les zéolithes : Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage

modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants [94].

Les adsorbants minéraux : les alumines et les oxydes métalliques divers, ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc. [95].

Les adsorbants organiques : ce sont les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹ . Leurs capacités sont très médiocres par rapport à celle du charbon actif, mais ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer [96].

Les biosorbants : 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 tels 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, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons [97]. Il y a beaucoup d'autres biosorbants tels que la coquille d'escargot que nous allons utiliser pour tester son pouvoir d'adsorption vis-à-vis deux.

6-La coquille d'escargot

La coquille des escargots est un squelette externe sécrété par la face dorsale et le bord libre du manteau (figure 8). La coquille est une partie très importante de l'escargot puisqu'elle lui permet de se protéger contre les prédateurs et la sécheresse. Elle est principalement constituée de carbonate de calcium expliquant la présence des escargots dans les milieux calcaires (roches, plantes...) [98].



Figure8: la photo d'escargot

La coquille d'escargot commence tout juste à être utilisée dans nos produits du quotidien. La carapace pilée peut faire office d'anti caries, selon certaines astuces de grand-mères. On en trouve aussi parfois dans le sirop contre la toux. Certains disent même qu'elle a des vertus pour apaiser le bégaiement. Ce petit animal est donc un véritable allié pour la santé de ses antennes jusqu'à la coquille. La coquille est constituée de trois couches principales superposées [99] :

- **Le périostracum ou cuticule (A):** cette couche externe est constituée de conchyoline, substance azotée à consistance cornée, et assure la protection des couches profondes. Les colorants pour la couleur de la coquille sont habituellement localisés dans cette couche.
- **L'ostracum ou couche des prismes (BC):** cette couche moyenne, plus ou moins épaisse, comme son nom l'indique, constituée de prismes hexagonaux de calcite empilés en colonnes, disposés perpendiculairement à la surface de la coquille et enchâssés dans des alvéoles constituées par des fibres de conchyoline.
- **La couche lamelleuse ou nacre (D) :** elle résulte de l'empilement régulier de lames de conchyoline et de lames calcaires constituées par des paillettes cristallisées d'aragonite. Toutes les couches sont parallèles entre elles et à la surface de la coquille, imbriquées comme les tuiles d'un toit. Entre la couche prismatique et la couche nacré, il existe une couche intermédiaire où les fibres de conchyoline passent progressivement de la disposition anticline (couche prismatique) à la disposition péricline (couche nacré). De plus, la couche nacré est protégée sur sa face interne par une couche hyaline d'aspect lamelleux : l'hypostracum.

Les coquilles d'escargots vides abandonnés dans la nature peuvent être valorisées dans le traitement des eaux usées par coagulation floculation comme agent flocculant et aussi par adsorption

Partie expérimentale

1. Introduction

Dans cette partie, il sera exposé toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent le matériau étudié (la coquille d'escargot), les colorants (le méthyle violet MV2B, et le vert de malachite MG), ainsi que les essais d'adsorption de ces colorants sur la coquille. Pour l'adsorbant, son échantillonnage ainsi que sa préparation à l'analyse seront désignés. Une caractérisation de texture sera suivie pour déduire les propriétés adsorptives de ce matériau. Pour les colorants MV2B et MG, la méthodologie d'analyse de spectrométrie dans le visible sera décrite. Au cours de cette partie, nous étudierons la rétention du MV2B et du MG sur la coquille d'escargot (brute). Nous tenterons, en considérant leurs différentes efficacités, de mettre en évidence l'intérêt que présente chacun de ces adsorbants. Pour observer les effets d'un tel traitement sur les capacités d'adsorption de ces adsorbants, nous avons déterminé les paramètres optimaux d'adsorption, étudié les cinétiques des réactions et l'effet de la concentration du colorant en solution en utilisant comme milieu de dilution l'eau distillée.

2. L'adsorbant

2-1. Échantillonnage et présentation du matériau étudié

La coquille d'escargot est un matériau naturel issu de la biomasse animale. Elle est constituée de 89 à 99% de carbonate de calcium (CaCO_3) qui est composé d'un ion carbonate (CO_3^{2-}) et d'un ion calcium (Ca^{2+}), sa masse molaire est de 100 g/mole. Le carbonate de calcium (CaCO_3) est insoluble dans l'eau. Par contre, en milieu acide, le carbonate de calcium se transforme en bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ou ($\text{Ca}^{2+}, 2 \text{HCO}_3^-$) est très soluble dans l'eau [100]. Le matériau brut est préparé à partir des coquilles d'escargot qui ont été lavées abondamment à l'eau de robinet puis séchées à l'air libre. Elles sont ensuite broyées et tamisées en utilisant 3 tamis : 0,5mm ; 0,2mm ; 0,1mm, pour obtenir des fractions. Ces coquilles, après leur broyage et tamisage, deviennent une poudre beige avec une odeur désagréables (figure9).

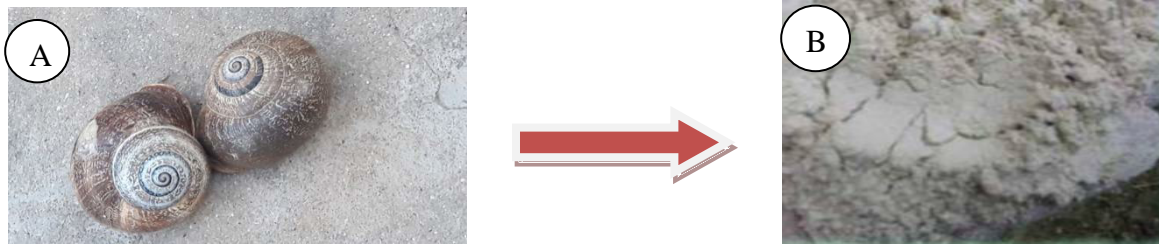


Figure 9: la coquille brute avant (A) et après (B) le broyage.

2-2. Caractérisation de l'adsorbant

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

2-2-1. Analyse granulométrique

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

$$Q (\%) = (P / P_0) \times 100 \quad (19)$$

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

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

2-2-2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusée n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés par un cristal sont en phase. On dit alors qu'il a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférence constructives ou cohérents. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction [101] :

$$\lambda = 2.d.\sin \theta \quad (20)$$

Où :

λ : La longueur d'onde du rayonnement utilisé;

d: La distance réticulaire entre deux plans atomique adjacents d'une même famille ;

θ : L'angle de réflexion.

2-2-3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques. Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (figure 10). La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} [102].

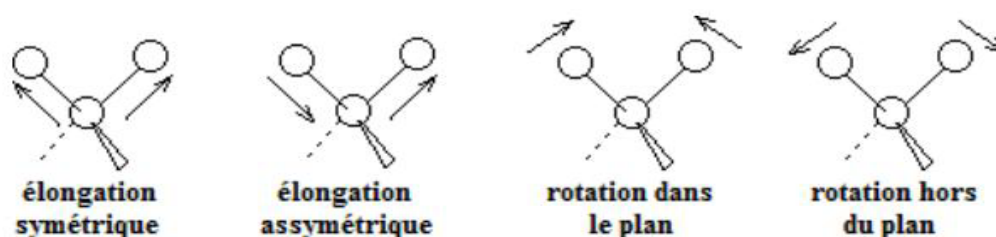


Figure 10: Exemples de modes de vibration possibles.

2-2-4. La teneur en eau

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve suivi d'une pesée [103]. Quand le poids devient constant, le taux d'humidité H (%) peut être calculé par la formule suivante :

$$H (\%) = ((m_0 - m_1) / m_0) \times 100 \quad (21)$$

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

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

2-2-5. La masse volumique

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

$$\rho = \text{Masse} / \text{Volume} \quad (22)$$

3. Les adsorbats

Les adsorbats utilisés sont deux colorants basiques : le méthyle violet (MV2B) et le vert malachite (GM).

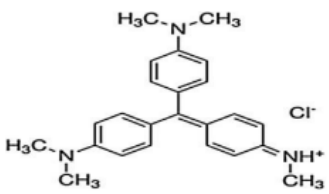
3-1. Généralités sur les deux colorants

3-1-1. Le méthyle violet 2B

Le méthyle violet 2B (MV2B) est un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanes. C'est un solide vert foncé et soluble dans l'eau pour donner une couleur violette intense. Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [104].

Le MV2B est révélé toxique car il peut causer des graves irritations de la peau, les yeux et même des problèmes respiratoires. Dû à sa couleur plus intense, une petite quantité de celui-ci dans l'eau peut produire une coloration perceptible. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer [105].

Tableau 3 : Les propriétés physico-chimiques du MV2B [106].

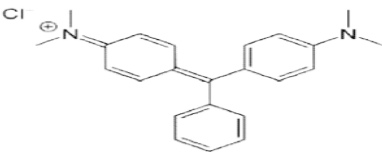
Le nom de colorant	Violet de méthyle 2B
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₈ N ₃ Cl
Poids moléculaire	393.96 g/mol
Numéro d'indice de couleur	42535
λ_{max}	580 nm
La structure chimique	

3-1-2. Le vert malachite

Le vert malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert Malachite

provient du nom du carbonate minéral, la Malachite [107]. Il est commercialisé dans un flacon en verre de 25g sous forme solide avec une masse molaire de 364,91 g/mol. Ce colorant est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le Nylon, la laine, la soie et le coton [108]. Les dernières caractéristiques intéressantes du vert malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [107].

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.

Nom de colorant	vert malachite
Masse molaire	364,91 g/mol
Formule chimique	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
λ _{max}	617 nm
La structure chimique	

3-2. Méthodologie d'analyse des colorants étudiés

Les adsorbats utilisés sont des colorants basiques : le vert malachite (GM) et le méthyle violet (MV2B). Une solution mère de chaque colorant a été préparée en dissolvant 10mg de colorant dans 1000ml de solution. L'eau distillée est utilisée comme solvant.

- pour le MV2B : nous avons utilisé le bain ultrasons car il est difficilement soluble. Après quelques minutes nous avons obtenu une solution mauve foncée.

- pour le MG : nous avons obtenu une solution bleu vert.

Les solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère, afin d'établir les courbes d'étalonnage des deux colorants (l'absorbance en fonction de la concentration du colorant). L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible JENWAY 7300 (figure 11).



Figure 11 : Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer l'absorbance.

4. Description des essais d'adsorption

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du MV2B et le MG par la coquille d'escargot, plusieurs essais ont été effectuées pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable à savoir : le temps de contact, la quantité d'adsorbant, l'effet du pH de traitement, l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet de la température. Mais pour réaliser toutes ces études, nous devons choisir la meilleure fraction de la coquille d'escargot brute qui nous donne le meilleur rendement d'adsorption. Pour cette raison, nous avons introduit une quantité de 0.25 g de chaque taille du broyat de la coquille d'escargot brute (masse brute ; 0.5 ; 0.2 ; 0.1 ; <0.1 mm) dans un volume de 75 ml de la solution du colorant avec une agitation vigoureuse par un barreau magnétique pendant 3h qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Nous donnons les conditions opératoires pour le MV2B et MG dans le tableau 5.

Tableau5 : Les conditions opératoires du processus d'adsorption pour le deux colorants

<i>L'adsorbant utilisé</i>	<i>Etude de l'adsorption</i>					
		<i>Effet du pH</i>	<i>Effet de la quantité d'adsorbant</i>	<i>Effet d'agitation</i>	<i>Effet de la température</i>	<i>Effet de temps de contact</i>
<i>La coquille d'escargot</i>	<i>Les condition opératoires</i> V=75ml C ₀ =10ppm t=180min m _{ad} =0.25g	pH : 1 à 11	m(g)=0.05- 0.1- 0.15 - 0.25- 0.5- 1.0- 1.5- 2.0 - 3.0	Agitation : 100-1000tr/min	T (°C) : 10, 20, 30, 40 et 50	V=300ml C ₀ =10ppm T(°C) : 20±3 Agitation : 700tr/min ou 1000 tr/min

Un échantillon de 5ml est prélevé de la solution puis centrifugé durant 20min. Si la centrifugation n'était pas efficace, une filtration serait nécessaire. Ensuite, nous avons mesuré l'absorbance des solutions du MV2B et MG après un temps d'agitation de 180min par un spectrophotomètre UV-Visible. Les différentes étapes des manipulations sont résumées dans la figure 12.

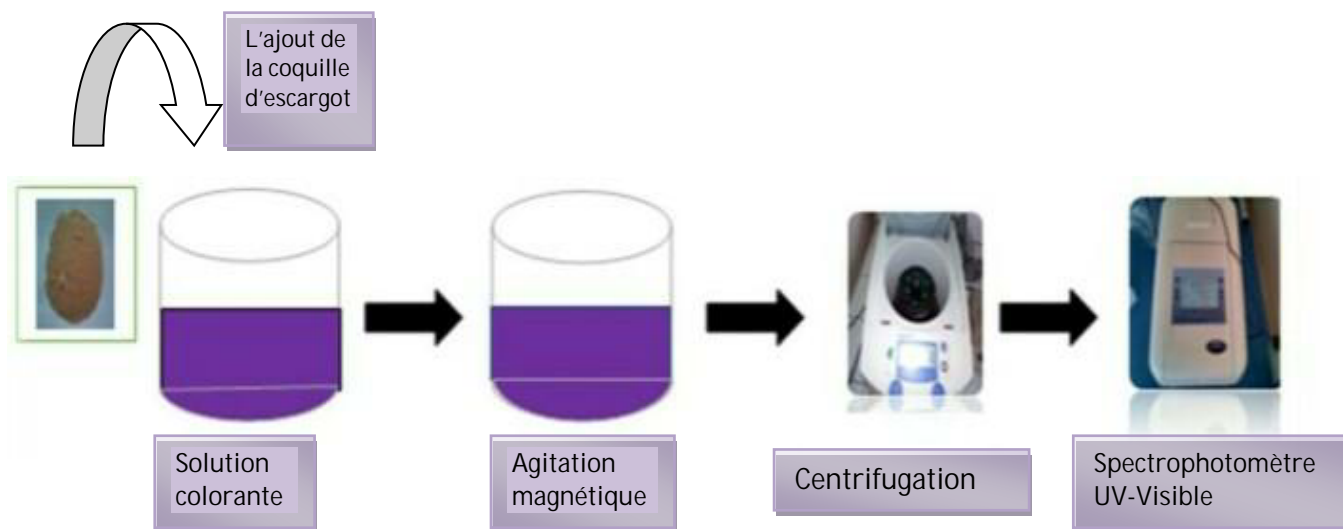


Figure 12 : Un schéma explicatif des différentes étapes de la manipulation des deux colorants sur la coquille d'escargot.

Le rendement d'adsorption R_t du MV2B et MG à un instant t , a été calculé en utilisant la relation suivante [109] :

$$R_t(\%) = 100 \times (A_0 - A_t)/A_0 = 100 \times (C_0 - C_t)/C_0(23)$$

Où :

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

A_t et C_t (mg/l) sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à l'instant t .

La quantité adsorbée Q_t (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant) du MV2B et MG à un instant t a été exprimée par [109] :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V / m \quad (24)$$

Où :

V (l) : le volume de la solution utilisée ;

m (g) : la masse de l'adsorbant

5. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du colorant par le matériau utilisé permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau vis-à-vis des polluants [110]. Pour ce faire, nous avons préparé des échantillons (300ml). Les conditions opératoires utilisées sont celles qui ont donné de meilleures adsorptions dans l'étude des effets de certains paramètres. La cinétique d'adsorption a été faite à plusieurs concentrations de la solution du MV2B et MG (de 2 à 60 mg/l) à différentes températures (10, 20 et 50°C) pour MV2B et (20,30 et 50°C) pour MG. Dans cette étude nous avons suivi, en fonction du temps et à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible, l'évolution de la décoloration des polluants sur l'adsorbant choisis. La durée de mise en contact a été de 3 heures.

1. Résultats d'analyse des colorants étudiés

1-1. Le Méthyle Violet

L'analyse du colorant étudié le méthyle violet a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible. Nous constatons qu'à une longueur d'onde de 580 nm, le colorant présente une absorbance maximale (figure 13).

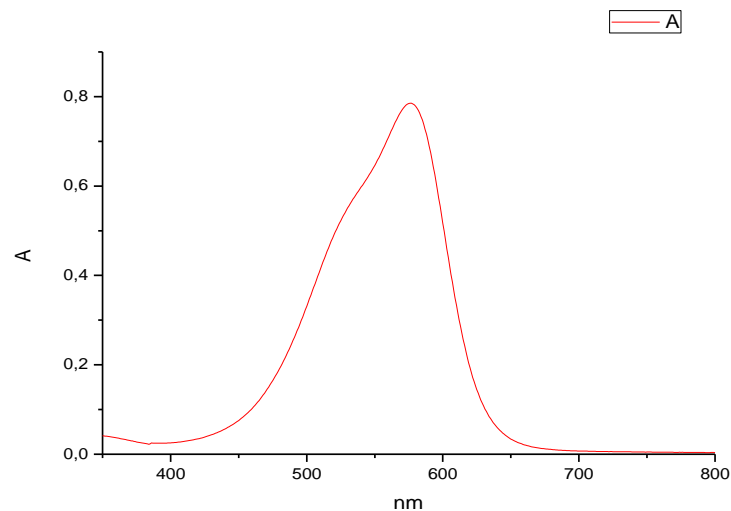


Figure 13 : La longueur d'onde maximale du méthyle violet.

La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées de ce colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité. La loi de Beer-Lambert est ainsi respectée (figure 14).

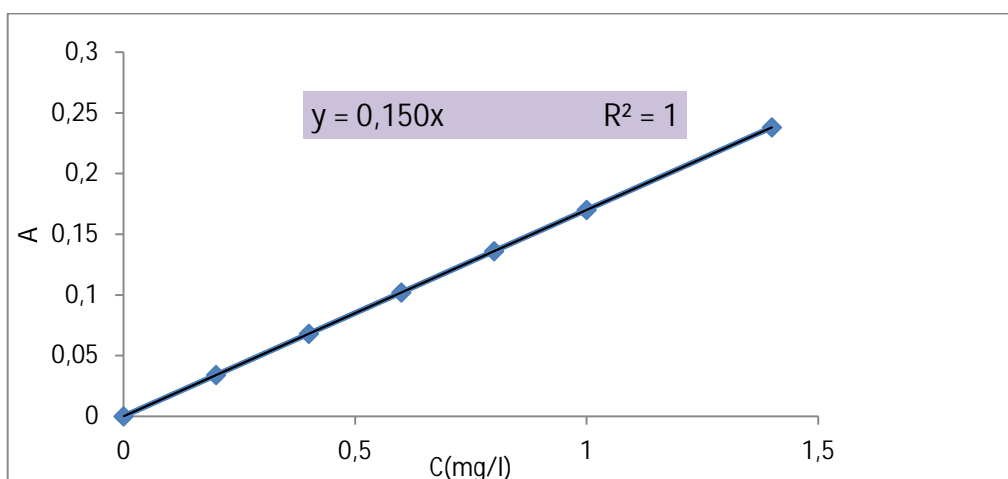


Figure 14 : la courbe d'étalonnage de MV2B à 580 nm.

1-2. Le vert malachite MG

L'analyse du deuxième colorant le vert malachite a été réalisée par spectrophotométrie dans le visible. Nous constatons qu'à une longueur d'onde de 617 nm, le colorant présente une absorbance maximale (figure 15).

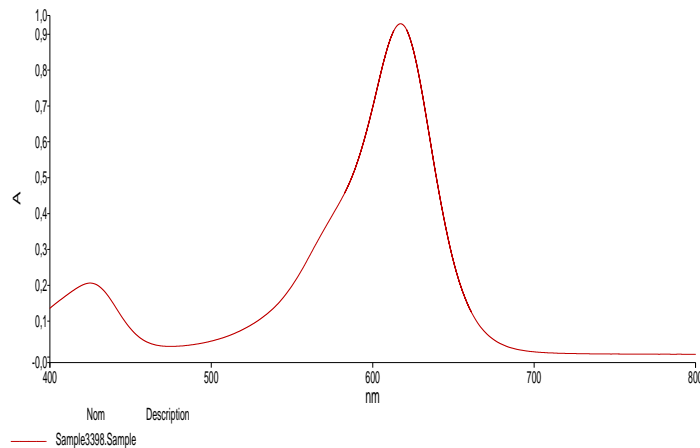


Figure 15 : La longueur d'onde maximale du vert malachite.

La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées de ce colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité. La loi de Beer-Lambert est vérifiée ainsi (figure 16).

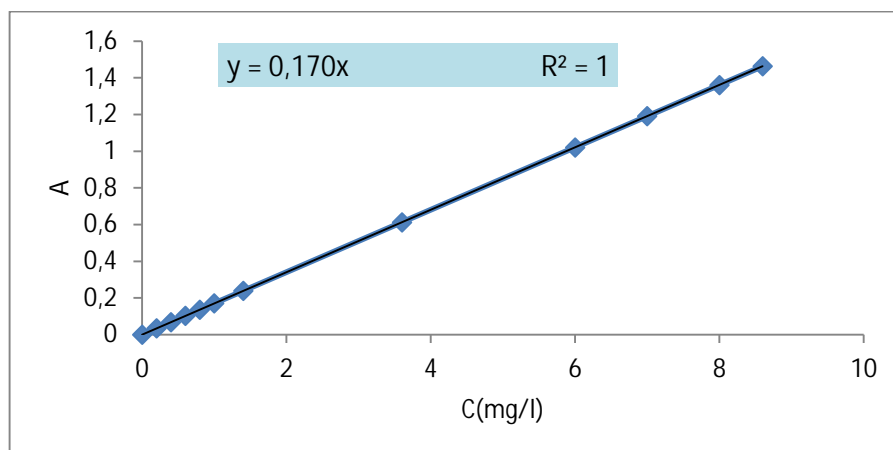


Figure 16 : la courbe d'étalonnage de MG à 617nm.

2. Caractérisation des matériaux utilisés

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

2-1. Détermination de la masse volumique apparente

La masse volumique apparente d'un matériau est la masse volumique d'un mètre cube du matériau pris en tas, comprenant à la fois les vides perméables et imperméables de la particule ainsi que les vides entre particules[111]. Après le calcul effectué, nous avons trouvé :

$$\rho_{\text{ads}} = 1.45 \text{ g/cm}^3$$

2-2. La teneur en eau

Ce paramètre rend compte de l'eau physiquement liée au matériau brut. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse. Cette étude nous a montré que la masse s'est stabilisée au bout de 210 mn, les résultats sont mentionnés dans le tableau (6). Le taux d'humidité atteint la valeur maximale, cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à 50 °C [112].

Tableau 6 : Le taux d'humidité du matériau en fonction du temps.

t (min)	0	15	30	60	90	120	180	210	240
M ₁ (g)	0.1008	0.0962	0.0961	0.0959	0.0958	0.0955	0.0954	0.0952	0.0952

H% = 5.56 %. Elle est calculée par la relation (21), en prenant $m_0 = 0.1008 \text{ g}$.

2-3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisée est MiniFlex 300/600. Les résultats de DRX sont représentés ci-dessous (figures 17,18 et 19). Les trois figures montrent une structure cristalline du matériau (présence de pics). Ces pics sont attribués à la présence du carbonate de calcium (CaCO_3). La banque de données de l'appareil, nous a proposé que ces diffractogrammes correspondent à celui de la forme allotropique « l'aragonite ».

La comparaison des figures 17 et 18 a montré que certains pics minoritaires entre 2° et 20° ont disparu sur le diffractogramme donné dans la figure 18, ce qui a fait augmenter les intensités des autres pics. Ceci peut être dû à l'interaction du MV2B avec le biomatériau lors de l'adsorption. En revanche, l'interaction du MG avec le biomatériau lors de l'adsorption, a fait diminuer les intensités des pics par apparition d'autres pics minoritaires (figures 17 et 19).

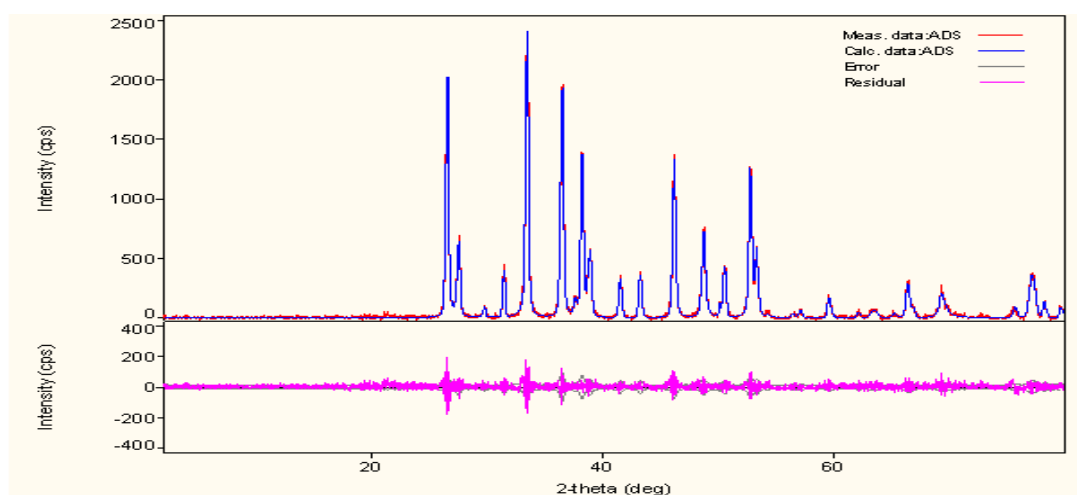


Figure 17 : Diagramme de diffraction des rayons X de la coquille d'escargot.

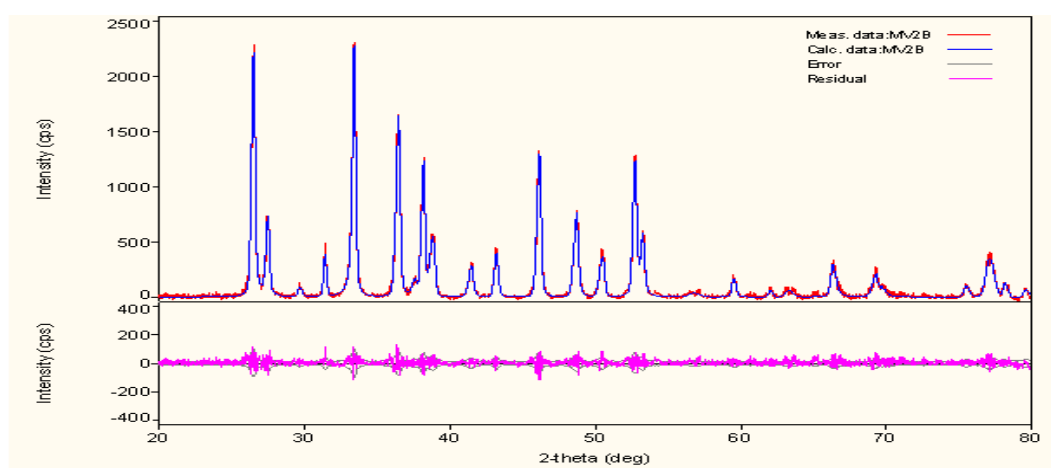


Figure 18:Diagramme de diffraction des rayons X de la coquille d'escargot après adsorption du MV2B.

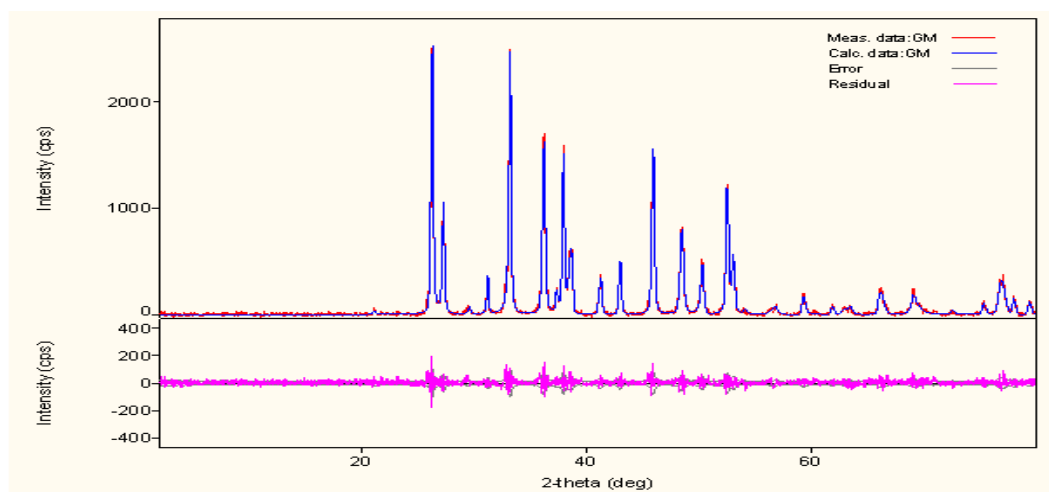


Figure 19 : Diagramme de diffraction des rayons X de la coquille d'escargot après adsorption du MG.

2-4. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

L'appareil utilisée est Perkin Elmer. Nous avons préparé une pastille en utilisant 0.002g d'échantillon avec 0.15g de KBr. Les spectres obtenus par l'analyse par infrarouge de la coquille d'escargot, sont représentés sur les figures 20, 21 et 22.

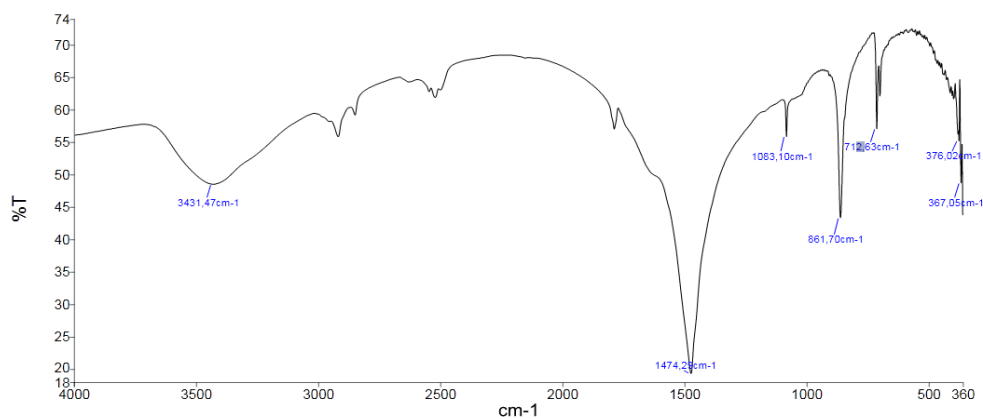


Figure 20 : Spectre IR de la coquille d'escargot avant adsorption du colorant.

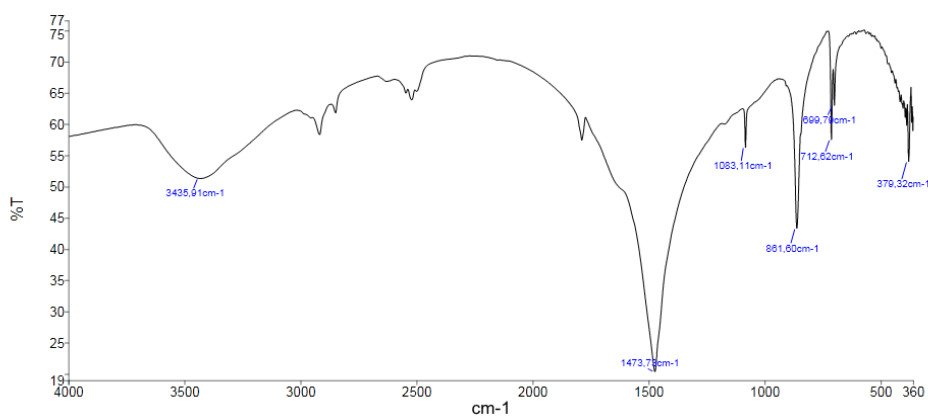


Figure 21 : Spectre IR de la coquille d'escargot après adsorption du MV2B.

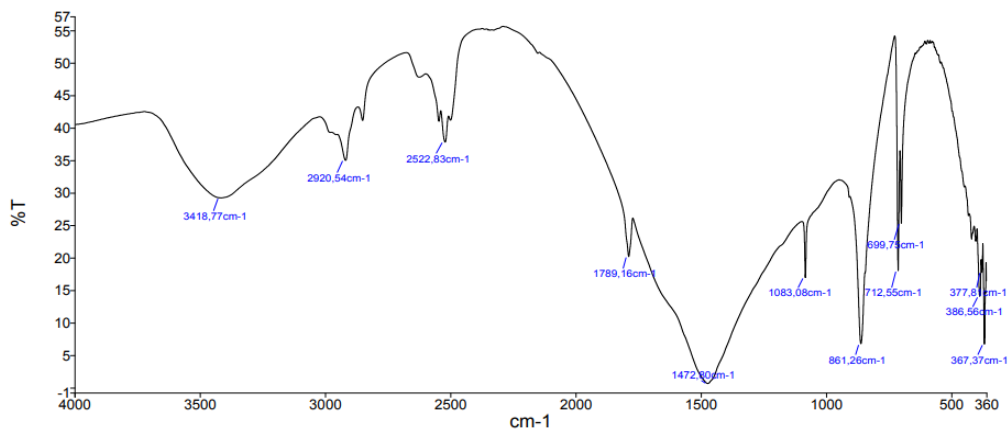


Figure 22 : Spectre IR de la coquille d'escargot après adsorption du MG.

Les résultats de l'analyse IR confirment les résultats donnés par la DRX. Le composé majoritaire de la coquille d'escargot est le carbonate de calcium. Les spectres comportent trois bandes caractéristiques du radical CO_3^{2-} aux alentours de 1473 cm^{-1} , 861 cm^{-1} et 712 cm^{-1} . L'apparition d'une bande à environ de 1789 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle (C=O) du carbonate de calcium. La bande aux alentours de 3400 cm^{-1} est attribuable à la molécule d'eau que renferme ce matériau ou à un composé organique qui contient des groupements OH^- . La comparaison du spectre donné dans la figure 20 à ceux donnés dans les figures 21 et 22, montre l'apparition d'autres bandes :

- Pour l'adsorption du MV2B : 699.75 cm^{-1} ;
- Pour l'adsorption du MG : 2920.54 cm^{-1} , 2522.83 cm^{-1} , 699.75 cm^{-1} et 386.56 cm^{-1} .

Ces bandes peuvent être dues aux interactions entre les colorants et l'adsorbant.

3. Recherche des conditions optimales de l'adsorption

3-1. Effet de la granulométrie

Le tableau 7 donne la variation en pourcentage des refus de la coquille d'escargot en fonction de leurs diamètres. Le support étudié est de granulométrie variée, ce qui lui donne l'aptitude à l'adsorption des polluants.

Tableau 7 : Le pourcentage en masse de la coquille d'escargot en fonction de la taille des grains

La taille des grains(mm)	0.5	0.2	0.1	<0.1
La quantité du tamisât (Kg)	0.172	0.082	0.028	0.025
Q%	56.03	26.71	9.12	8.14

Il a été montré par Kannan et Sundaram [113] et Pável et coll. [114] que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbantes. Les résultats illustrés par la figure 23 révèlent que les différentes granulométries de la coquille d'escargot présentent une bonne adsorption vis-à-vis des deux colorants. Par exemple pour le MV2B, la fraction inférieure à 0.1 mm donne le meilleur rendement d'adsorption 88.47%, et pour les fractions 0.2 mm, 0.1mm et le brut donnent respectivement 82.37%, 82.37% et 85.48%. Pour le MG la fraction qui donne le meilleur rendement d'adsorption(95.18%) est celle inférieure à 0.1mm et pour les fractions 0.1mm, 0.2mm et le brut, les rendements d'adsorption obtenus sont

respectivement 90.81%, 90.11% et 92.18%. Les rendements d'élimination du MG sont légèrement supérieurs à ceux du MV2B.

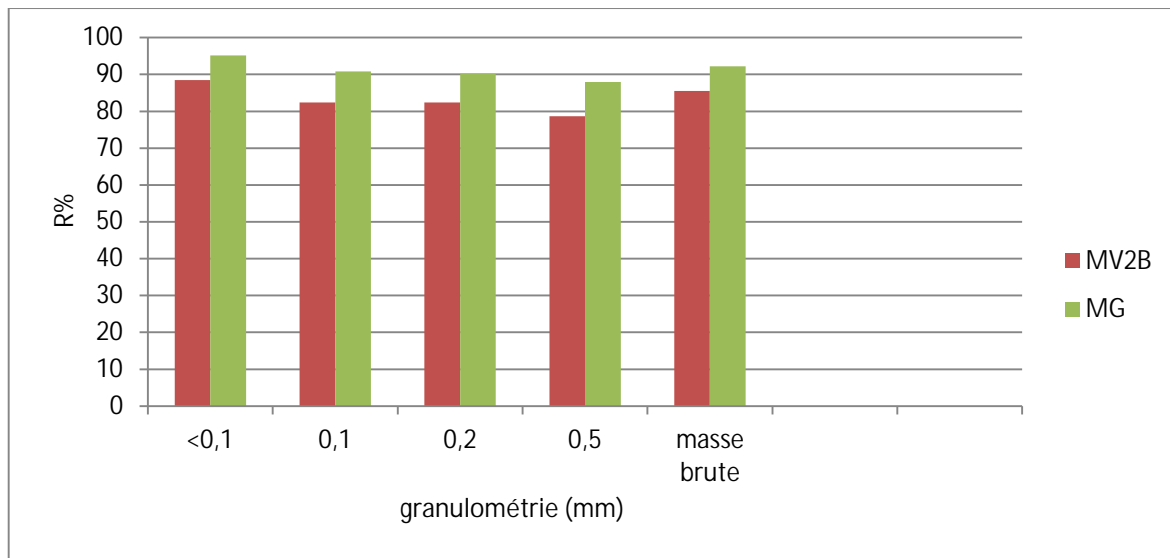


Figure 23 :Influence de la granulométrie sur l'adsorption du MV2B et MG par la coquille d'escargot.

3-2.Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du colorant de la solution vers la phase solide. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 100 et 1000 tr/min.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 24, où il a été constaté que l'élimination du MG a donné des rendements supérieurs à 92%, la capacité d'élimination la plus élevée (96.79%) a eu lieu pour une valeur de vitesse égale à 1000 tr/min.

Pour le MV2B, le rendement d'élimination est compris entre 72 et 80.48%, la capacité d'élimination la plus élevée a eu lieu pour une valeur de vitesse égale à 700 tr/min.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, et par conséquent favorise le processus d'adsorption jusqu'à une certaine limite où la désorption deviendra vraisemblablement le phénomène le plus dominant, dans le cas des faibles vitesses d'agitation la diffusion est insuffisante ce qui entraîne une adsorption faible.

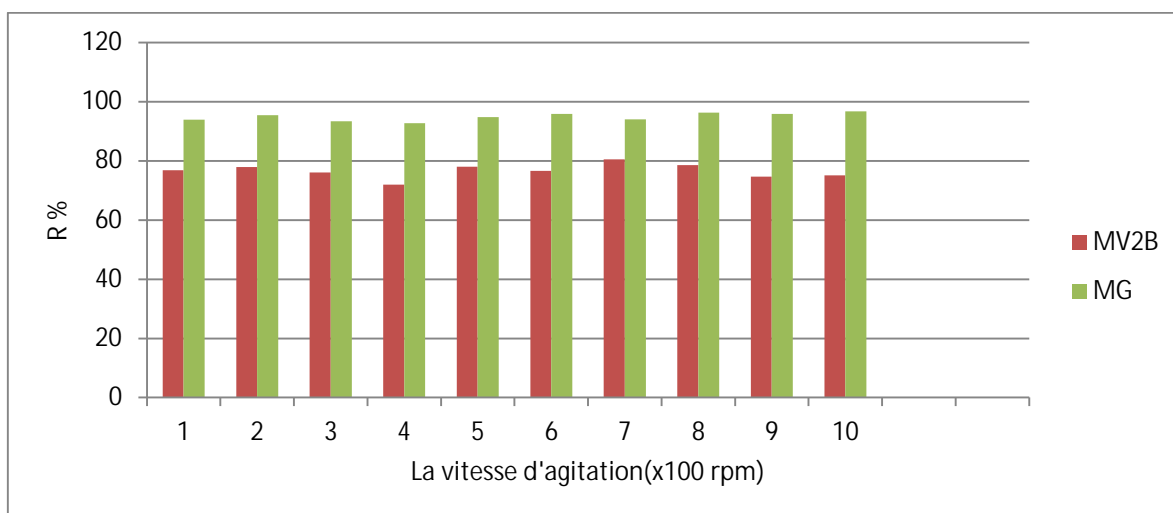


Figure 24 : Effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.

3-3. Effet de la dose d'adsorbant

Pour examiner l'effet de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du MV2B et du MG, nous faisons varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constante la concentration des colorants dans la solution (10 mg/l) ainsi que les autres paramètres. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 25.

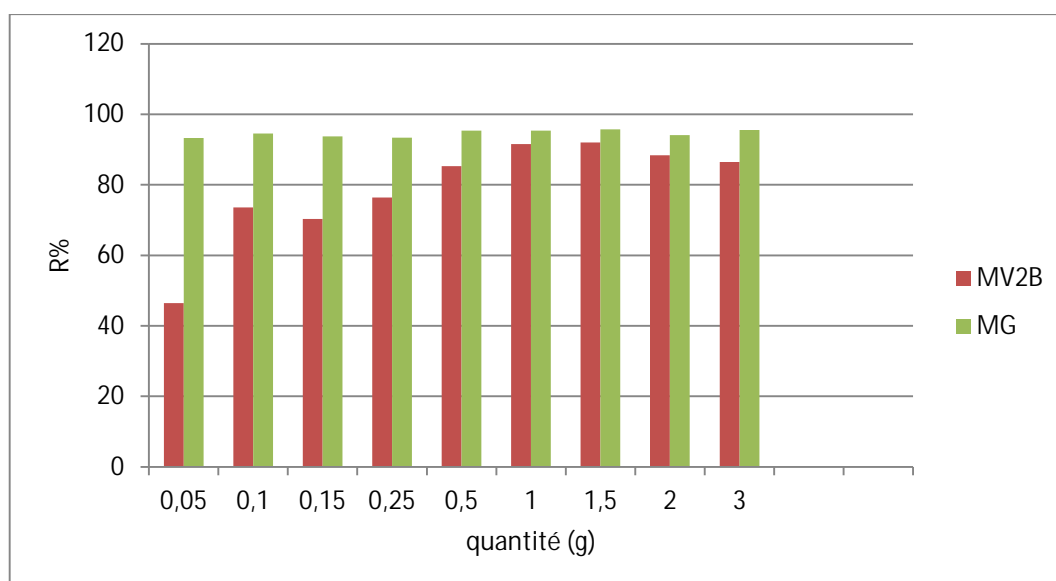


Figure 25 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption des polluants.

Comme nous pouvons le constater, d'une façon générale, le rendement d'adsorption des colorants augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé.

En effet, une masse de 1.5g de la coquille d'escargot donne un rendement d'adsorption du colorant MV2B de 91.96 %, et pour le MG donne un rendement de 95.72%. L'augmentation de la dose de

l'adsorbant fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants, ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [115].

En effet, l'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbât par unité de masse d'adsorbant [116].

3-4.Effet du pH

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'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [117]. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants à 10 mg/l, en variant le pH de 1 à 11 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH selon le pH voulu.

Les résultats représentés sur la figure 26, montrent que l'adsorption du MV2B est influencée en milieu acide (pH=3, R = 91.41%), c'est due à la formation de l'espèce MV-H⁺, ce qui favorise une attraction entre la charge positive de cette espèce et la charge négative de la surface de la coquille d'escargot [118,119].

Par contre pour le MG, la courbe montre que l'adsorption de MG est favorisée à pH basique (pH=8) un rendement de 96.43% est atteint. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H⁺ ce qui diminue l'interaction des ions du vert malachite (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H⁺ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface[120]. Avec l'augmentation du pH, la surface globale de l'adsorbant devient négative d'où une augmentation de l'adsorption. Nous déduisons donc que la capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant [121].

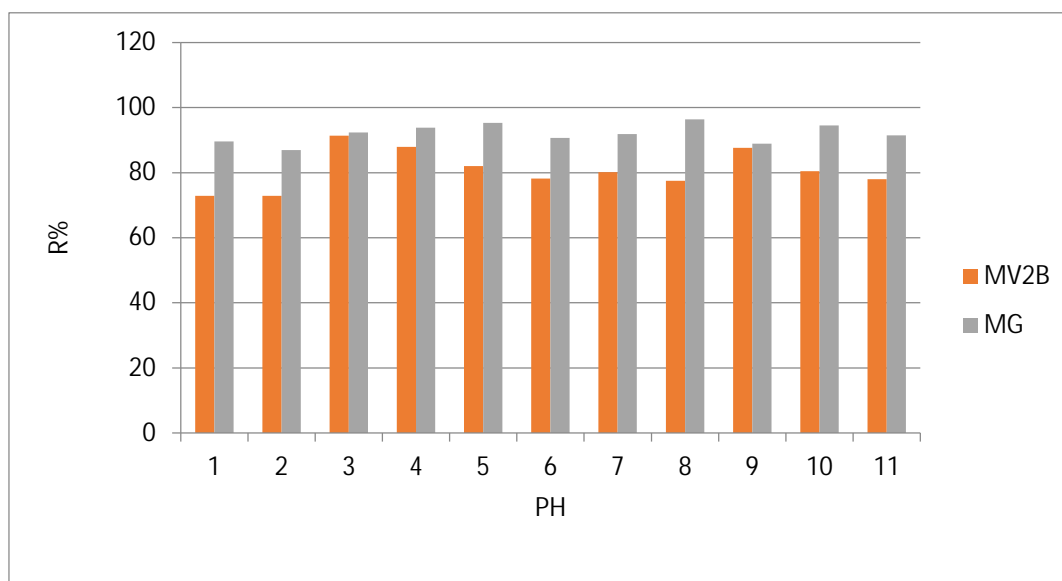


Figure 26 : Influence du pH sur l'adsorption des colorants sur la coquille d'escargot.

3-5. Effet du temps de contact

Le temps de contact joue généralement un rôle essentiel dans les études sur l'adsorption, car il fournit des informations sur le temps nécessaire au système adsorbant-adsorbant pour atteindre le temps d'équilibre. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des deux colorants augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation. La figure 27 représente l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination des deux colorants. Chaque courbe met en évidence deux parties distinctes : la première partie consiste en une adsorption rapide, cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène est constaté pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. La deuxième partie est plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption [122].

Nous considérons que l'adsorption du MG sur la coquille d'escargot est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre de 10 min. Au-delà, le rendement d'adsorption reste pratiquement constant. Pour le MV2B, le temps d'équilibre est constaté à aux alentours de 75 mn.

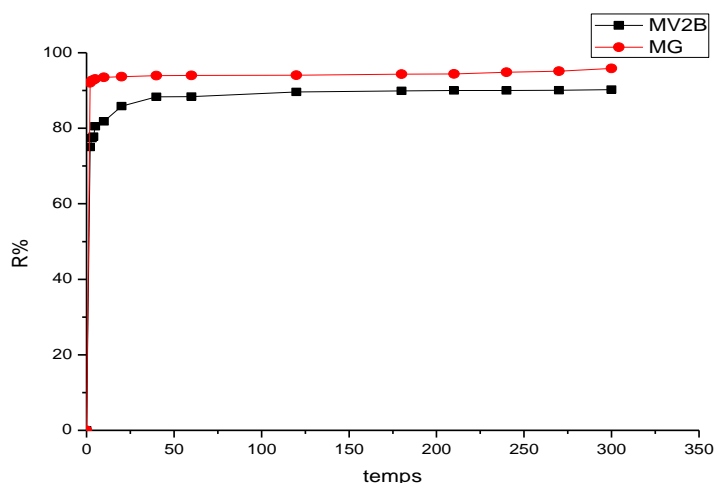


Figure 27 : Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.

3-6. Effet de la température

L'effet de la température est un autre paramètre important du processus physico-chimique, car la température modifiera la capacité d'adsorption de l'adsorbant [123]. Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par une augmentation de la température jusqu'à 30°C pour le MG et 20°C pour le MV2B (figure 28). Ces résultats peuvent être attribués à l'augmentation du nombre de sites de surface actifs disponibles pour l'adsorption, à l'augmentation de la porosité et du volume des pores de l'adsorbant. Une augmentation de la température augmente aussi la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores internes de la particule d'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution [124].

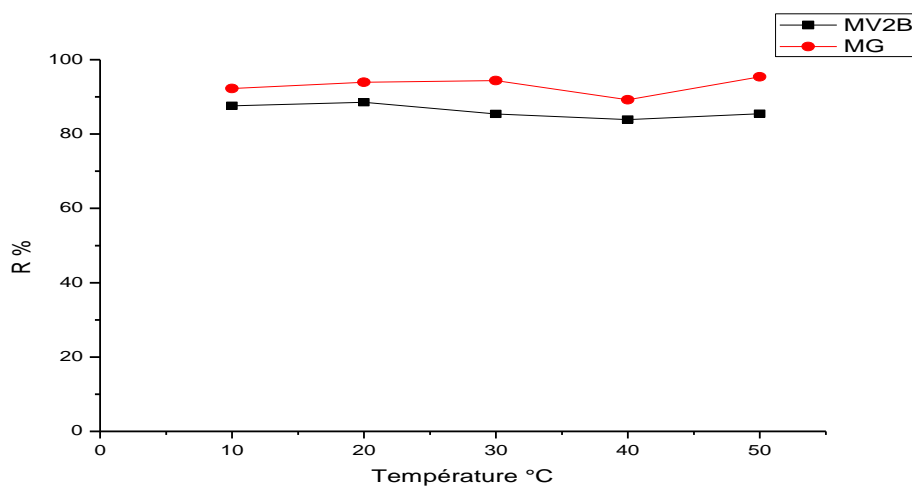


Figure 28 : Influence de la température sur le rendement d'adsorption des polluants

Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que le colorant vert malachite donne des meilleurs résultats par rapport au méthyle violet. Pour chaque colorant, les valeurs des paramètres qui ont donné les meilleurs rendements d'adsorption, sont retenues pour faire l'étude de la cinétique de rétention et les isothermes d'adsorption, ces paramètres sont :

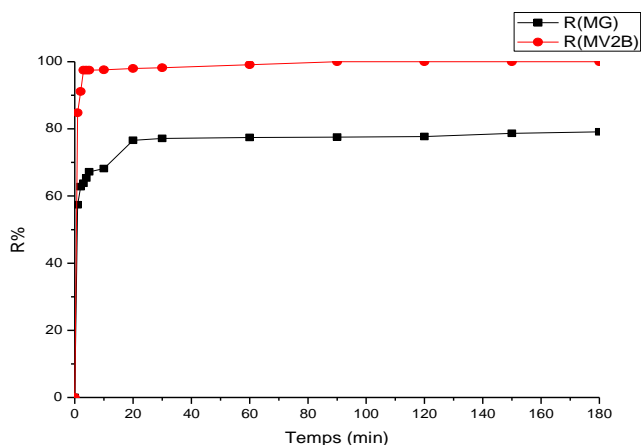
- Pour le MV2B : la fraction inférieure à 0.1 mm, une quantité de 1,5 g de la coquille d'escargot, un pH de 3, les températures 10, 20, 50°C et une vitesse d'agitation de 700 tr/min.

- Pour le MG : la fraction inférieure à 0.1 mm, une quantité de 1,5 g de la coquille d'escargot et un pH de 8, les températures 20,30, et 50°C et une vitesse d'agitation de 1000 tr/min.

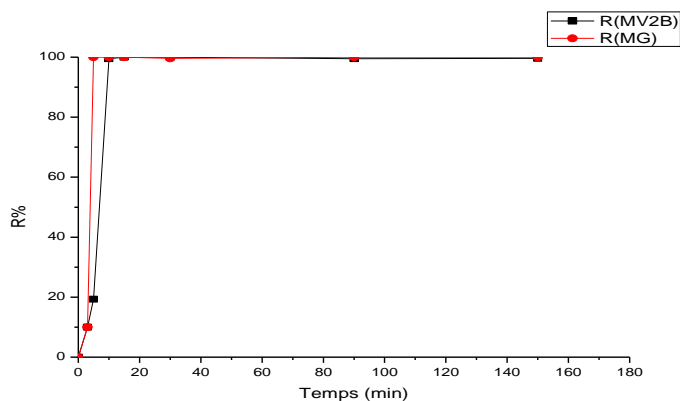
4. Etude de la cinétique de rétention

La cinétique d'adsorption des deux colorants est effectuée à des températures variables et à différentes concentrations des solutions colorées. Les résultats sont mentionnés sur les figures 29 à 34.

T=20°C



T=50°C



MV2B : T=10°C MG : T=30°C

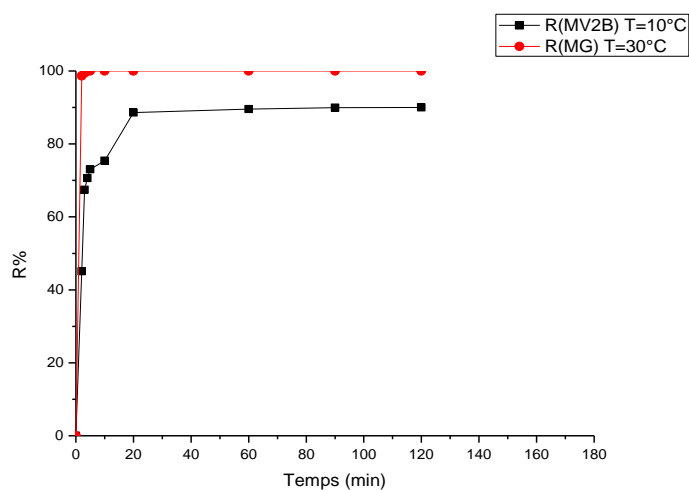


Figure 29 : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 2ppm, à des températures variables.

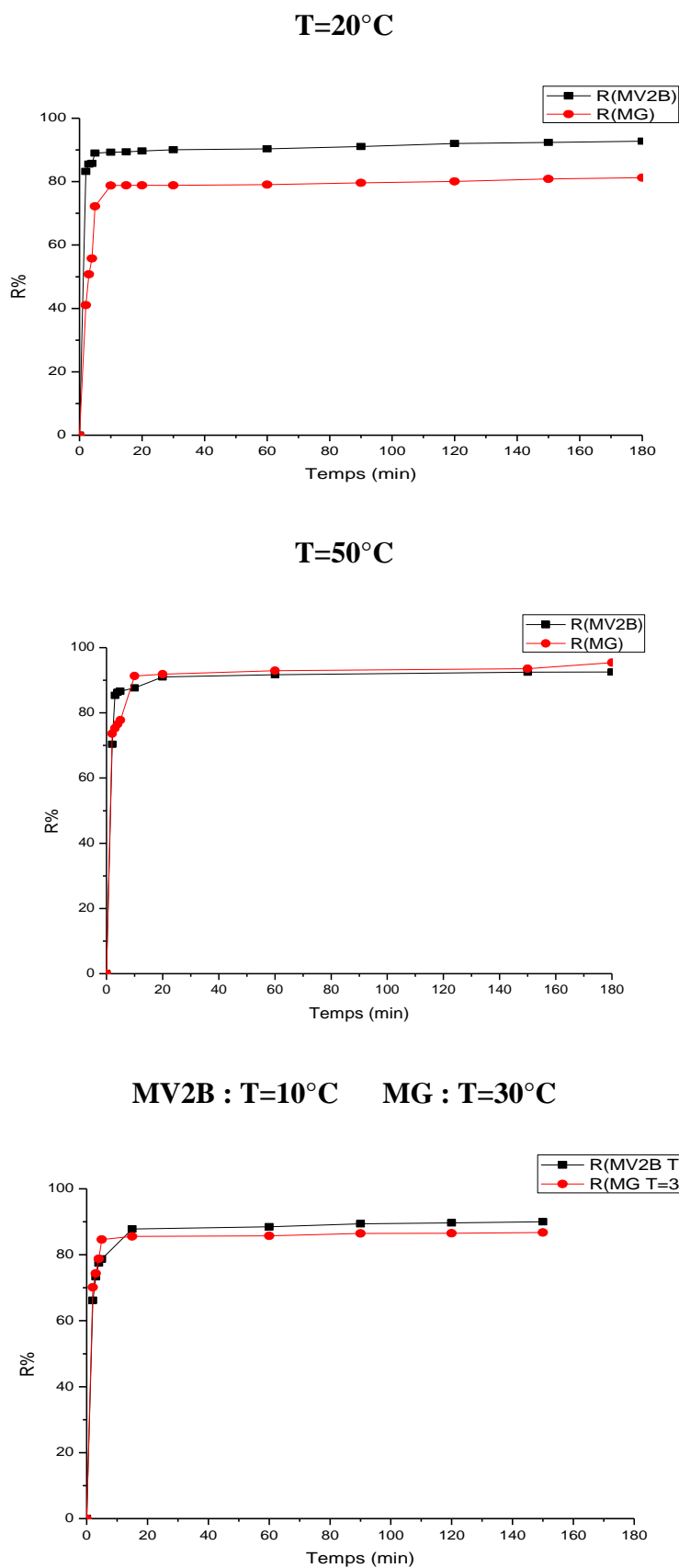


Figure 30: La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 5ppm, à des températures variables.

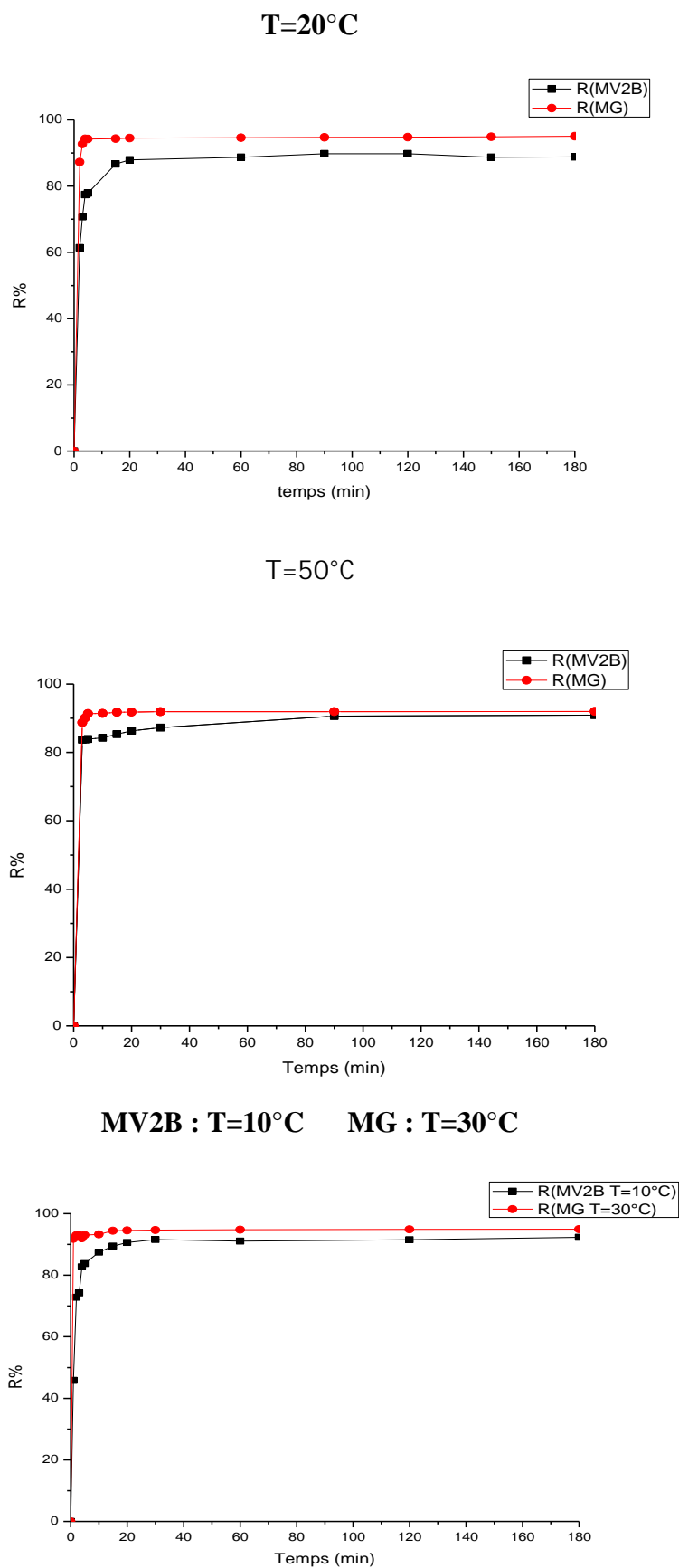


Figure 31 : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 10ppm, à des températures variables.

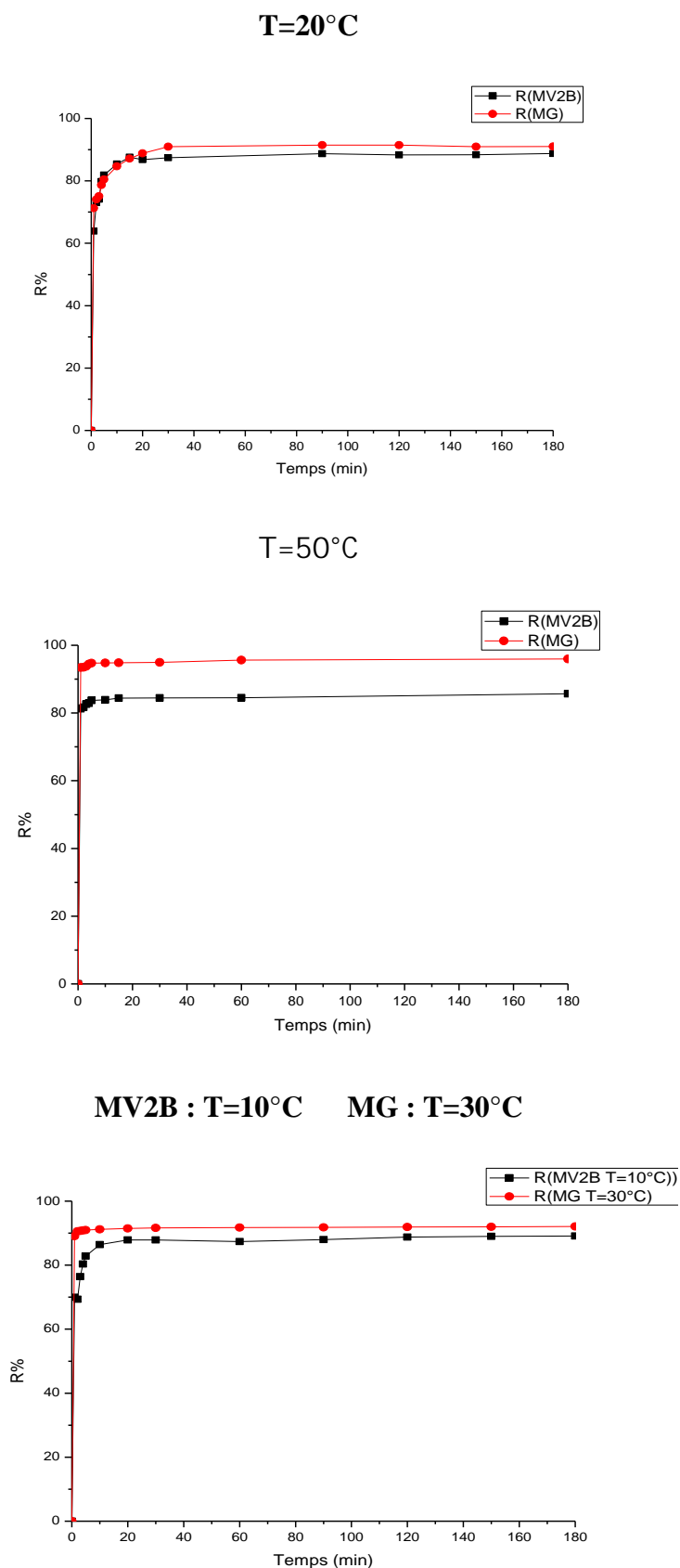


Figure 32 : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 20ppm, à des températures variables.

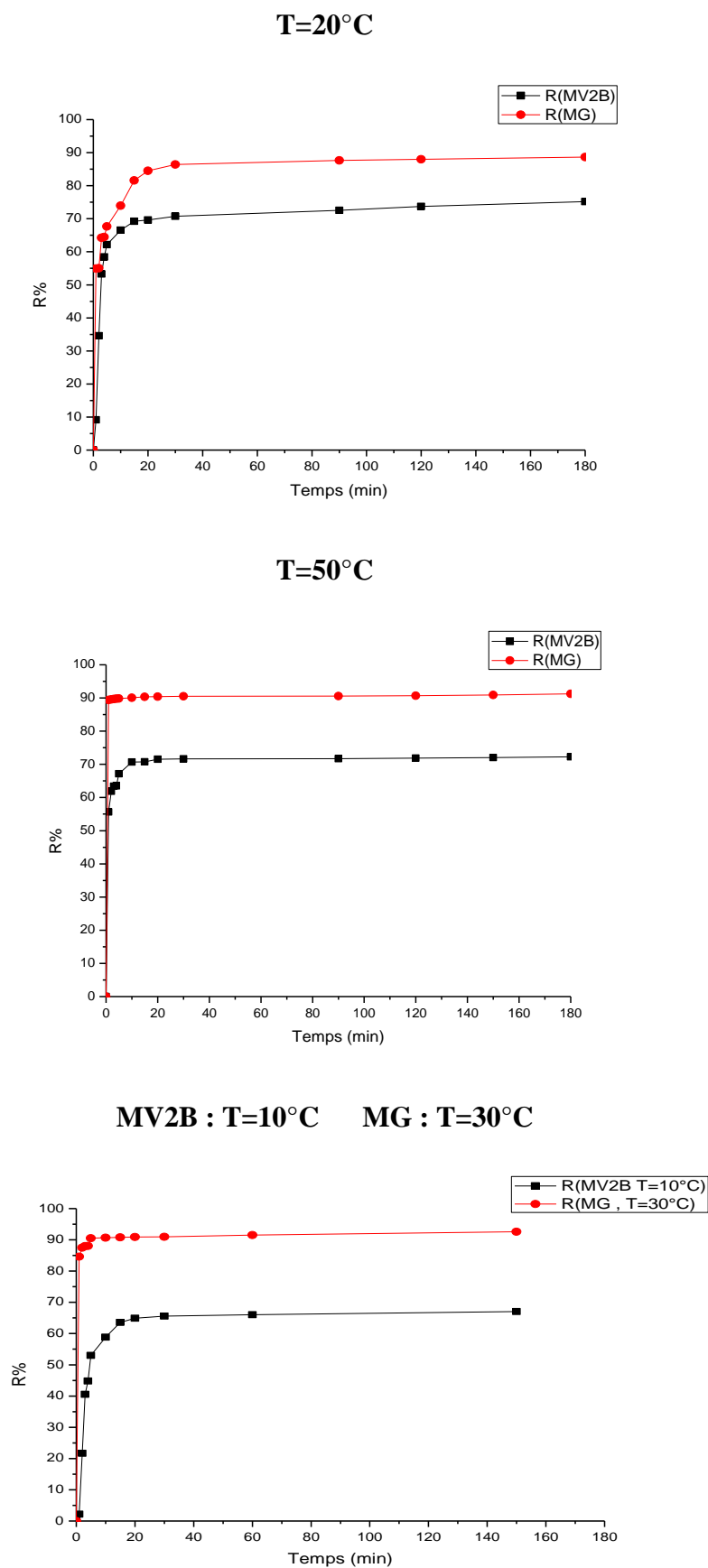
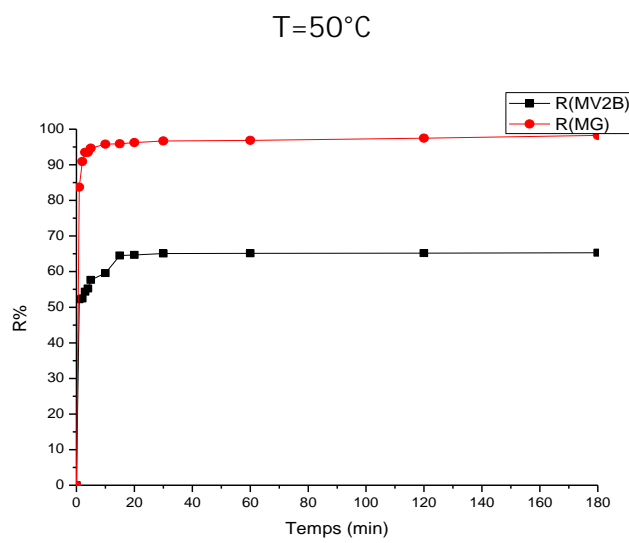
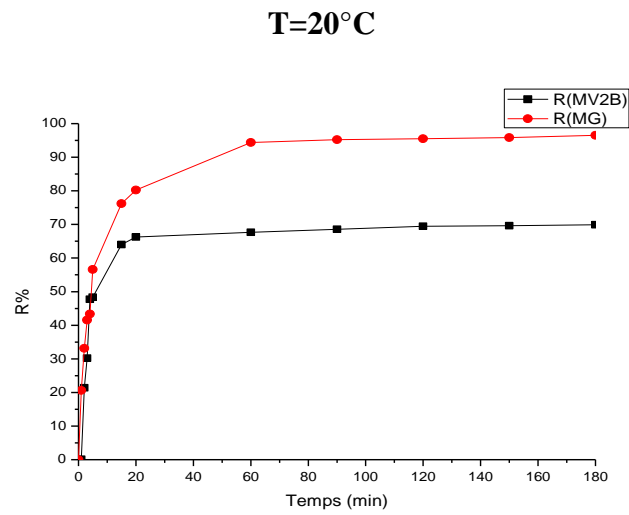


Figure 33 : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 40ppm, à des températures variables.



MV2B : T=10°C MG : T=30°C

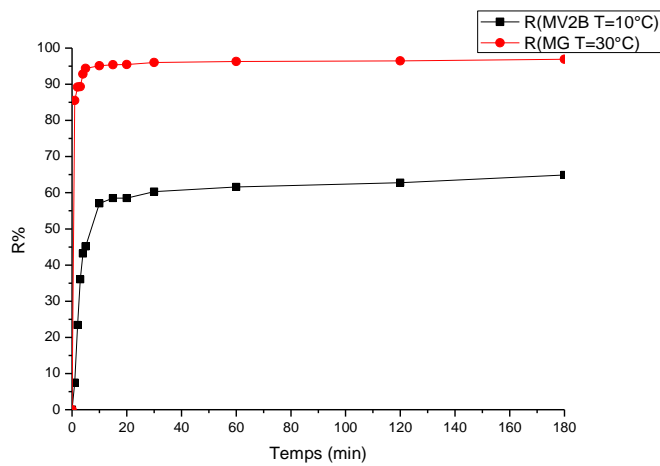


Figure 34 : La cinétique d'adsorption des deux colorants en solution à 60ppm, à des températures variables.

Nous remarquons que quelque soit la concentration, le rendement d'adsorption augmente avec le temps ($t < t_{eq}$). A l'équilibre, le rendement atteint le maximum, puis devient constant. En général, les meilleurs rendements sont obtenus dans le cas du MG. La plupart de ces cinétiques sont rapides.

5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention des deux colorants et les constantes de vitesse de l'adsorption sur la coquille d'escargot, nous avons adopté deux modèles de cinétique :

5-1. Le modèle pseudo premier ordre

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés dans le tableau 8. Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (figures 35 et 36).

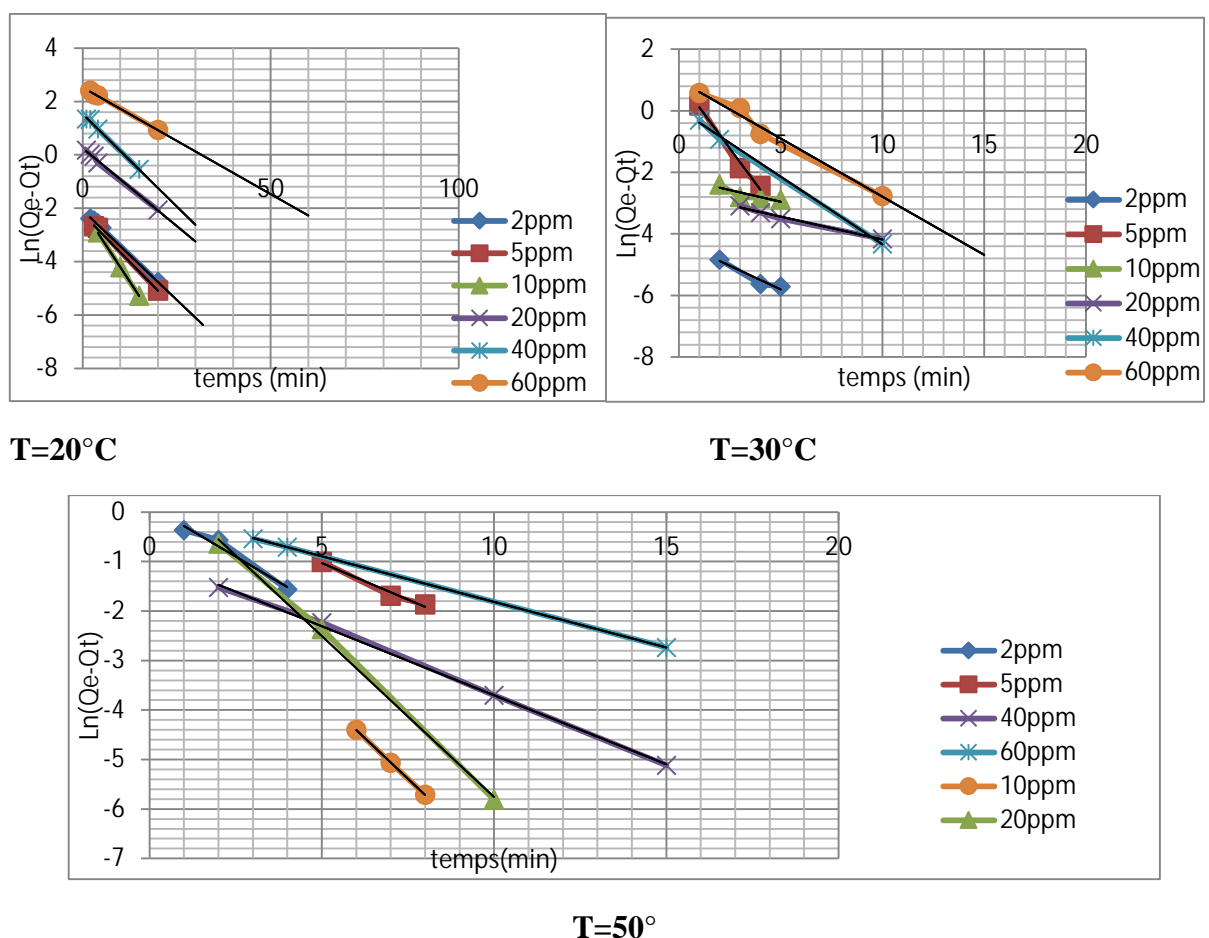
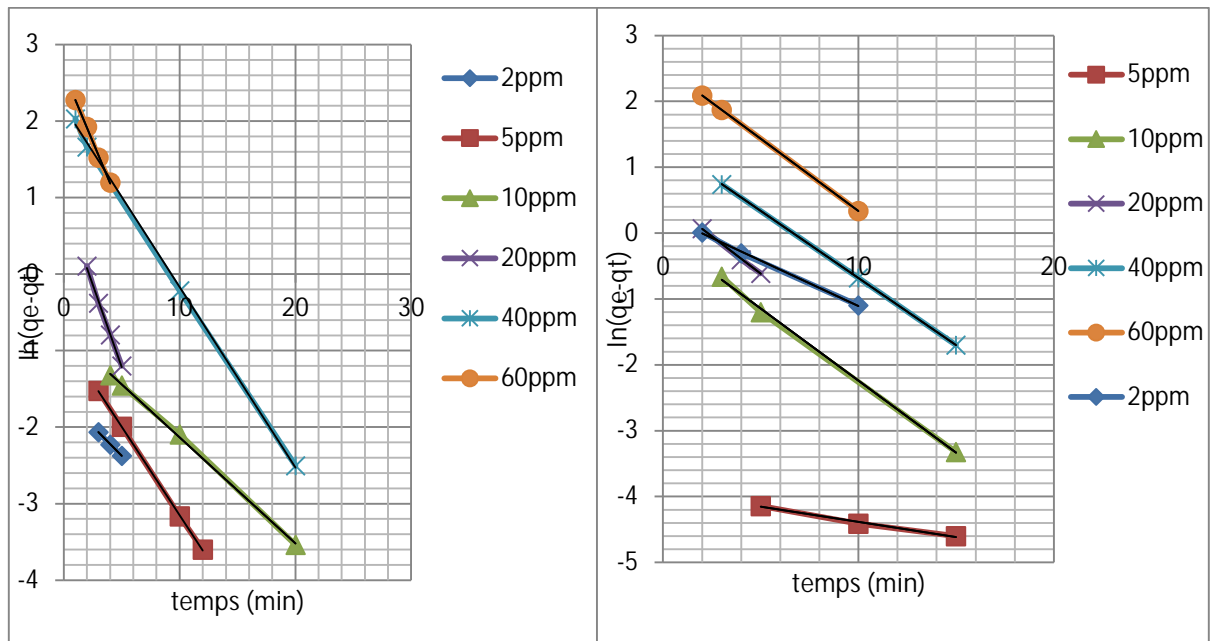
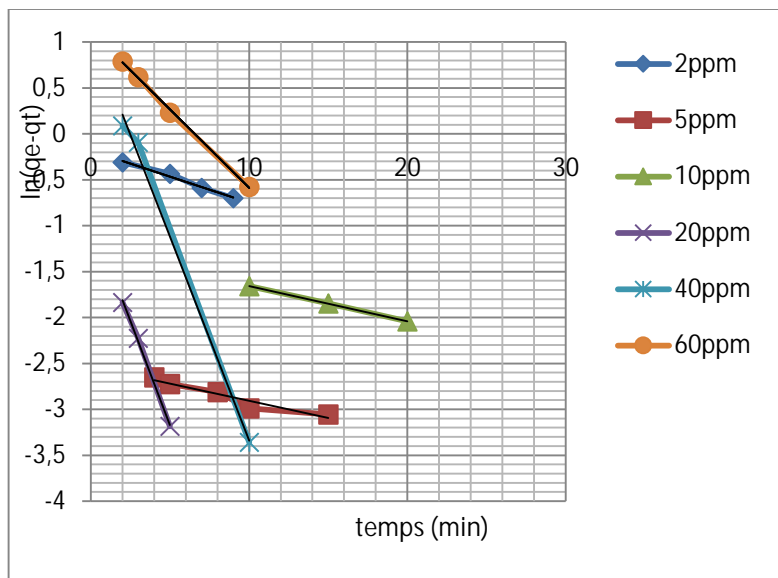


Figure 35 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MG par le modèle pseudo premier ordre sur la coquille d'escargot à 20,30, 50°C



T=10°C

T=20°C

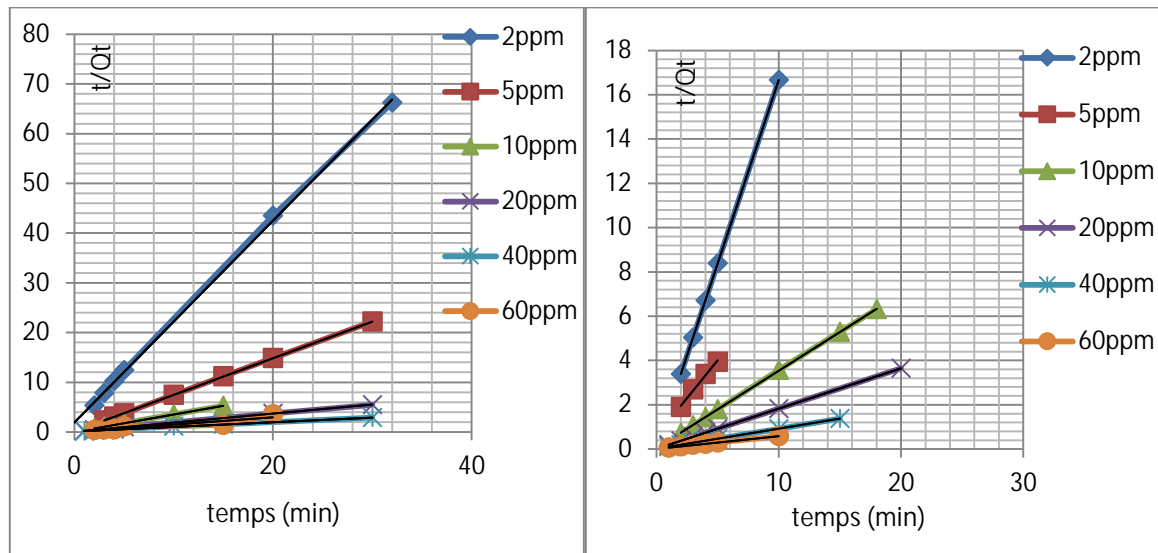


T=50°C

Figure 36 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo premier ordre sur la coquille d'escargot à 10,20, 50°C.

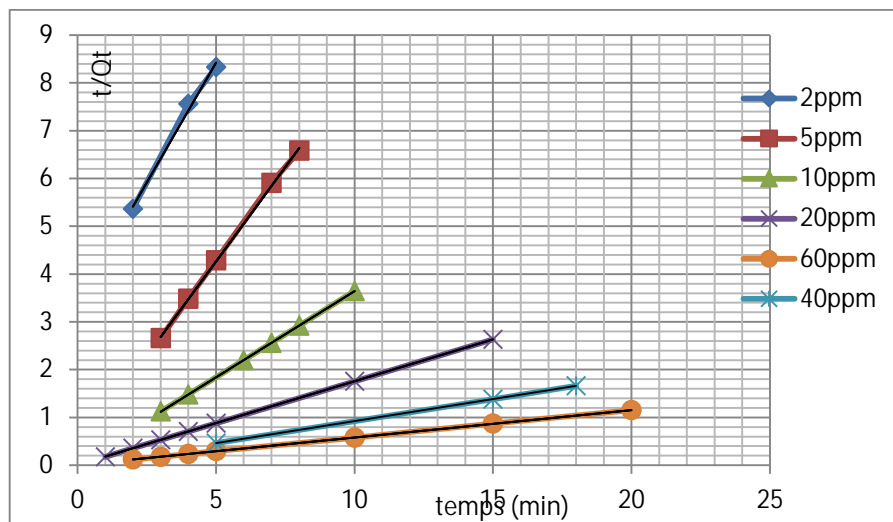
5-2. Le modèle pseudo second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) et la constante du pseudo-second ordre K_2 (g/mg.min) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/Q_t en fonction de t . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 37, 38 et le tableau 8.



T=20°C

T=30°C



T = 50°C

Figure 37 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MG par le modèle pseudo second ordre sur la coquille d'escargot à 20,30, 50°C.

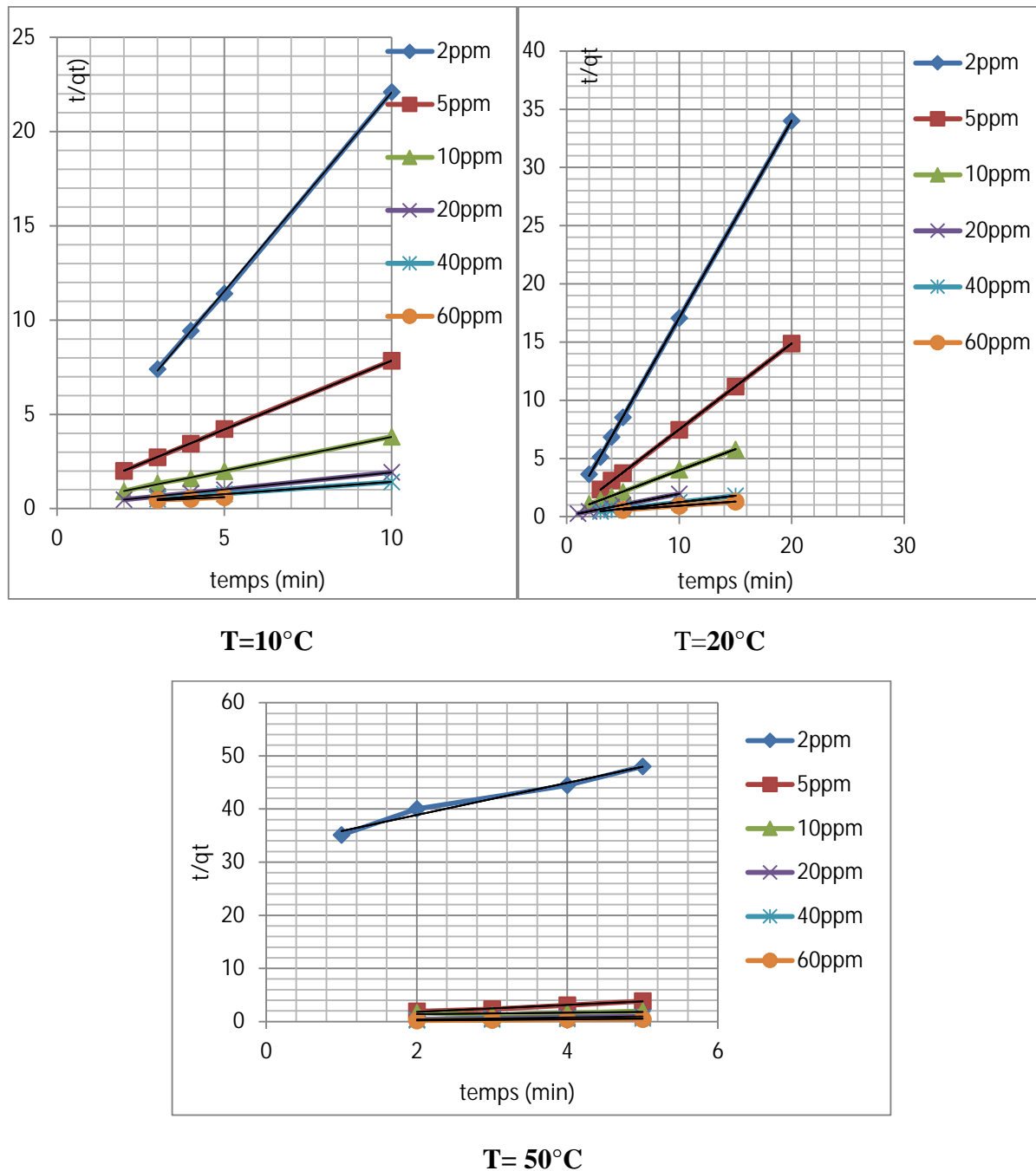


Figure 38 : Graphes cinétiques de l'adsorption du MV2B par le modèle pseudo second ordre sur la coquille d'escargot à 10,20, 50°C.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la vitesse de l'adsorption des deux colorants par la coquille d'escargot. Ce modèle donne des bons coefficients de corrélation R^2 proche ou égal à 1, en plus les valeurs de la capacité d'adsorption calculées graphiquement ($Q_{e_{calc}}$) sont très proches à celles déterminées expérimentalement ($Q_{e_{exp}}$).

Tableau 8 : Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.

Colorants	C ₀ (mg/l)	À 10°C							À 20°C							A 50°C						
		Q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre			Q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre			Q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo Second ordre		
			Q _{e,cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{e,cal} (mg/g)	K ₂ (g/min.mg)	R ²		Q _{e,cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{e,cal} (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹ .g/mg)	R ²		Q _{e,cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{e,cal} (mg/g)	K ₂ (g/min.mg)	R ²
MV2B	2	0.53	0.20	0.154	0.999	0.47	4,504	0.999	0,59	1.30	0.137	0.998	0,59	33,76	0.999	0.60	0,83	0.057	0.986	0.33	0,279	0.977
	5	1.31	0.43	0.231	0.999	1.37	0.972	0.999	1,35	0,01	0.045	0.990	1,35	4,928	1	1.36	0.08	0.037	0.946	1.51	0.909	0.987
	10	2.74	0.47	0.138	0.999	2.78	0.613	0.998	2,65	0,95	0.218	0,998	2,74	0,410	0.999	2.72	0.27	0.038	0.990	2.85	0.109	0.998
	20	5.37	2.57	0.432	0.998	5.52	0.303	0.996	5,24	1,68	0.227	0.999	5,37	0,397	0.999	5.06	0.40	0.454	0.997	5.10	2,403	0.999
	40	7.86	8.91	0.236	0.999	7.75	0.133	0.999	8,49	3,86	0,203	1	8,92	0,102	0.999	8.51	3.00	0.444	0.995	8.47	0,376	0.995
	60	11.08	14.02	0.364	0.998	12.65	0.029	0.976	11,93	12,52	0,219	1	13,88	0,022	0.999	11.63	3.05	0.170	0.998	11.11	0.245	0.998
MG	À 30°C							À 20°C							À 50°C							
	2	0.6	0.01	0.306	0.942	0.602	47,47	1	0.46	0.12	0.134	0.999	0.49	2,131	0.999	0.6	1.14	0.412	0.968	0.99	0,084	0.993
	5	1.29	2.73	0.893	0.984	1.47	0,774	0.994	1.35	0.109	0.144	0.999	1.35	4,494	1	1.36	1.55	0.295	0.980	1.26	1.26	0.999
	10	2.85	0.11	0.151	0.774	2.85	3,497	0.999	2.83	0.12	0.215	0.999	2.84	4,105	0.999	2.74	0,63	0.657	0.999	2.77	2,77	1
	20	5.48	0.06	0.147	0.987	5.49	6,605	1	5.45	1.28	0.116	0.996	5.55	0,303	0.999	5.69	2,12	0.651	0.997	5.71	5,71	1
	40	10.89	1.05	0.438	0.998	10.98	1,034	1	10.37	4.61	0.138	0.996	10.75	0,068	0.998	10.84	0.40	0.279	0.998	10.86	10,86	0.999
60	17.17	2.68	0.377	0.377	17.54	0.36	0.999	16.98	12.55	0.08	0.998	16.89	0.457	0.834	17.32	1.02	0.184	1	17.54	17,54	1	

6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et Temkin, nous ont permis de calculer la capacité maximale ainsi que les paramètres d'adsorption [125]. Après analyse et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ selon le modèle de Langmuir, l'évolution de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich et d'autre part l'évolution de Q_e/Q_{max} en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Temkin. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 39 à 44. Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous ont permis de déterminer les paramètres d'équilibre et les valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et de Temkin calculées par régression linéaire. Les résultats ainsi trouvés sont représentés dans le tableau 9

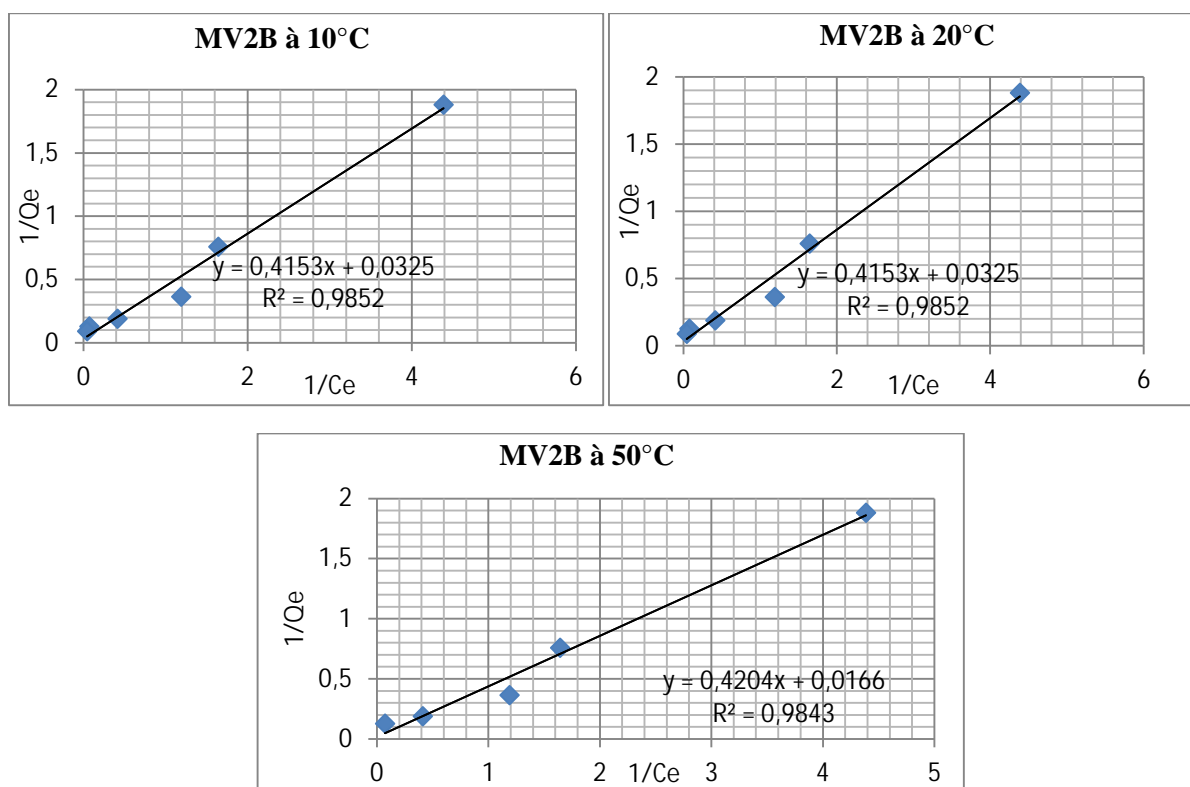


Figure 39 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot selon le modèle de Langmuir.

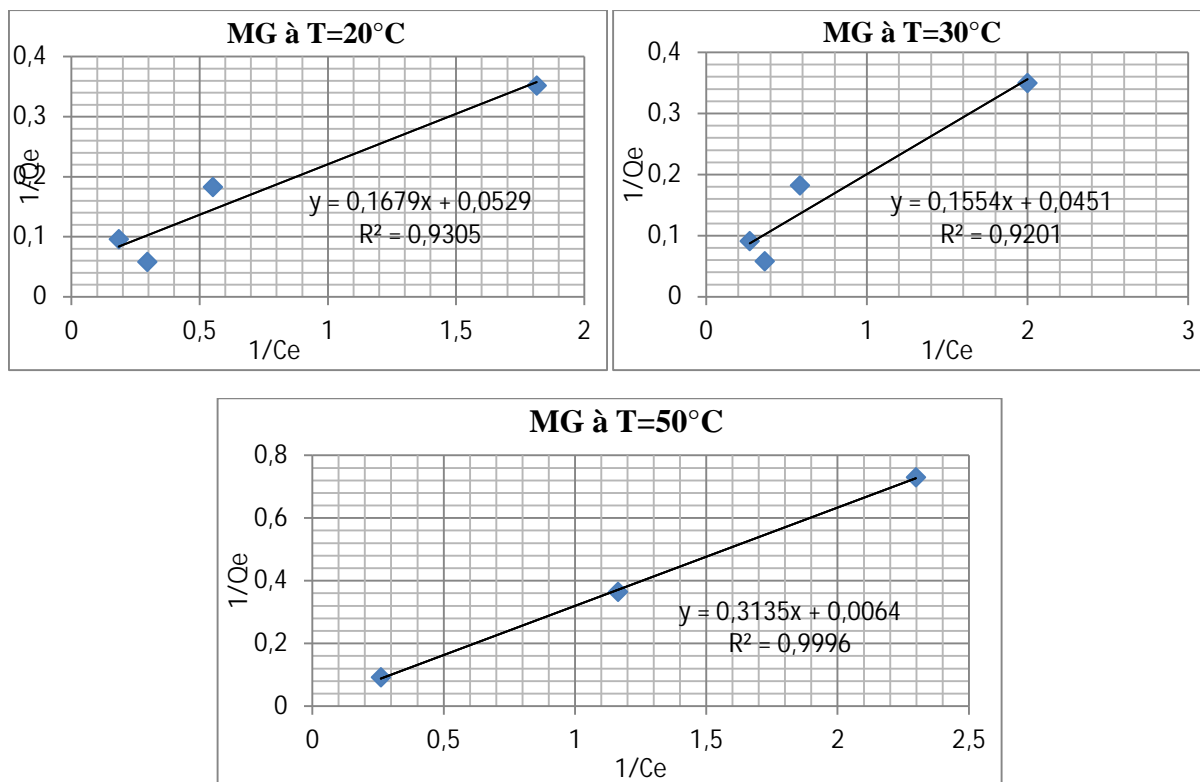


Figure 40 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot selon le modèle de Langmuir.

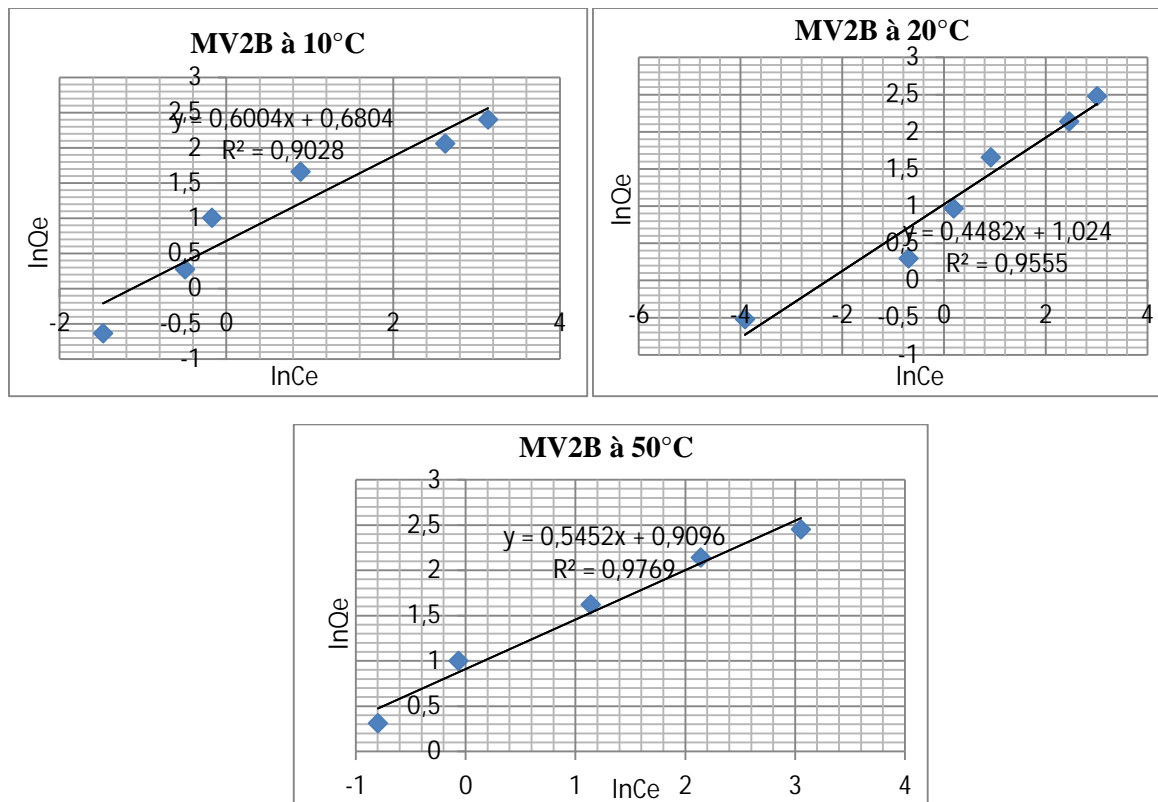


Figure 41 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot selon le modèle de Freundlich.

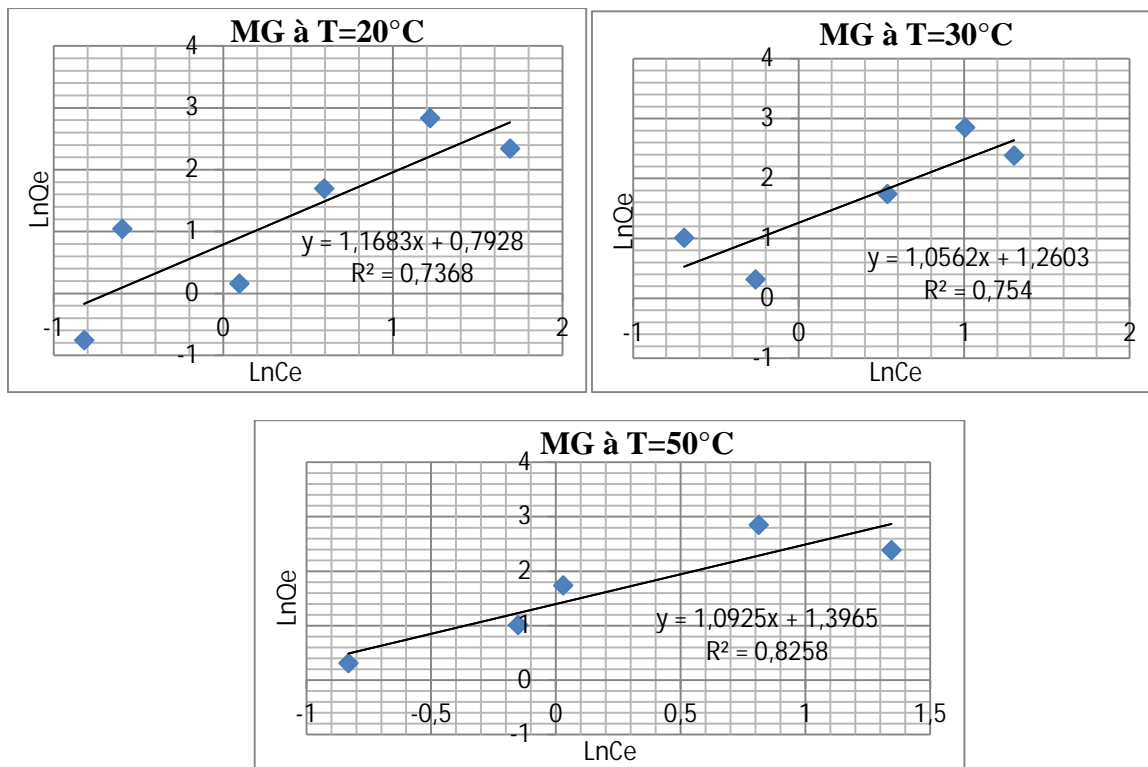


Figure 42 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot selon le modèle de Freundlich.

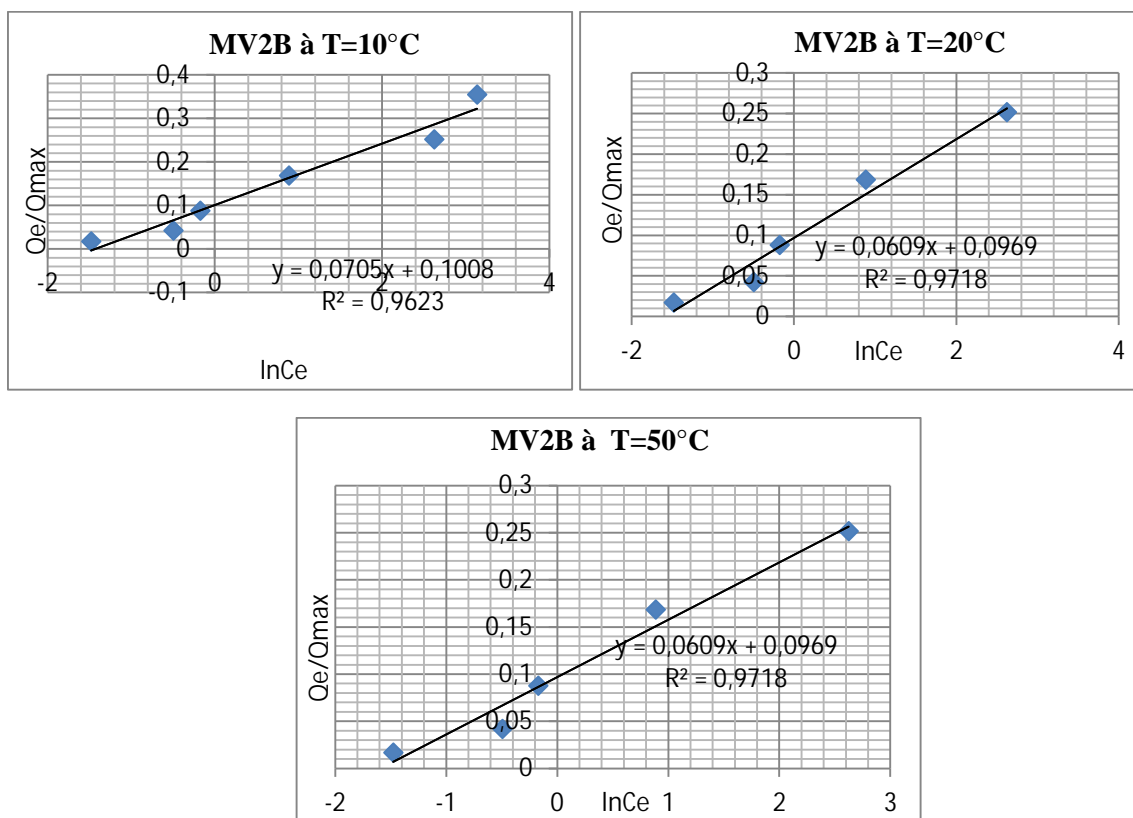


Figure 43 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot selon le modèle de Temkin.

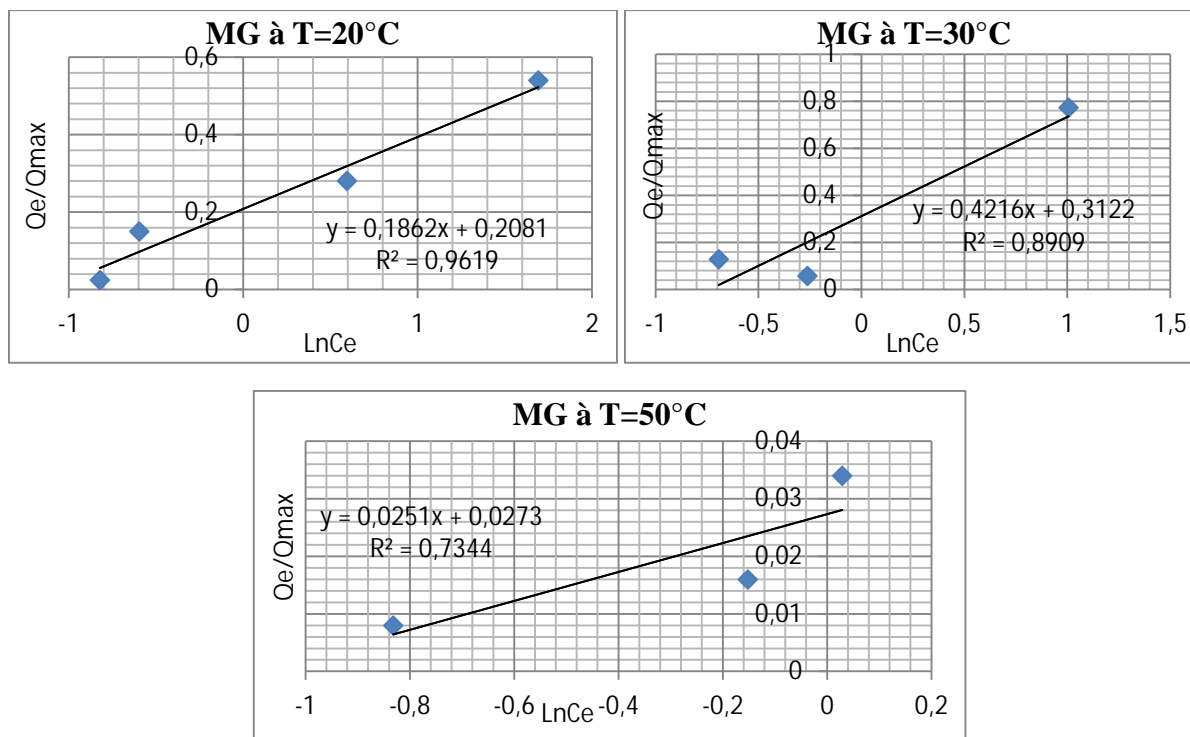


Figure 44 : Modélisation des isothermes d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot selon le modèle de Temkin.

D'après les coefficients de corrélations R^2 présentés dans le tableau 9, nous déduisons que les deux modèles de Langmuir et Freundlich sont adéquats pour une bonne description des isothermes d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot. Le modèle de Langmuir est bien adapté dans le cas de l'adsorption du MG sur la coquille d'escargot.

colorants	Langmuir	Qmax (mg/g)	K (l/mg)	R^2
MV2B	10°C	31.25	0.0771	0.985
	20°C	3.6496	9.7858	0.865
	50°C	11.9047	0.2926	0.995
	Freundlich	n	K_F	R^2
	10°C	1.6666	1.9738	0.902
	20°C	2.2321	2.7843	0.955
	50°C	1.8348	2.4818	0.976
	Temkin	ΔQ (J/mol)	K_T (l/mg)	R^2
	10°C	33632,15	4,1724	0,962
	20°C	5668,362	17,8803	0,779
	50°C	12555,28	3,1275	0,970
	MG	Langmuir	Qmax (mg/g)	K (l/mg)
20°C		19.23	0.31	0,930
30°C		22.22	0.29	0,920
50°C		166.66	0.02	0,999
Freundlich		n	K_F	R^2
20°C		0.86	2.21	0,736
30°C		0.95	3.52	0,754
50°C		0.92	4.03	0,825
Temkin		ΔQ (J/mol)	K_T (l/mg)	R^2
20°C		13103.49	3.06	0,961
30°C		5986.67	2.09	0,890
50°C		107466.75	2.94	0,734

Tableau 9 : Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption des deux colorants MV2B et MG sur la coquille d'escargot.

7. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [125], elle fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbé et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non [126]. Les résultats de l'étude de l'adsorption du MG et du MV2B à l'équilibre sur la coquille d'escargot sont représentés sur les figures 45 et 46.

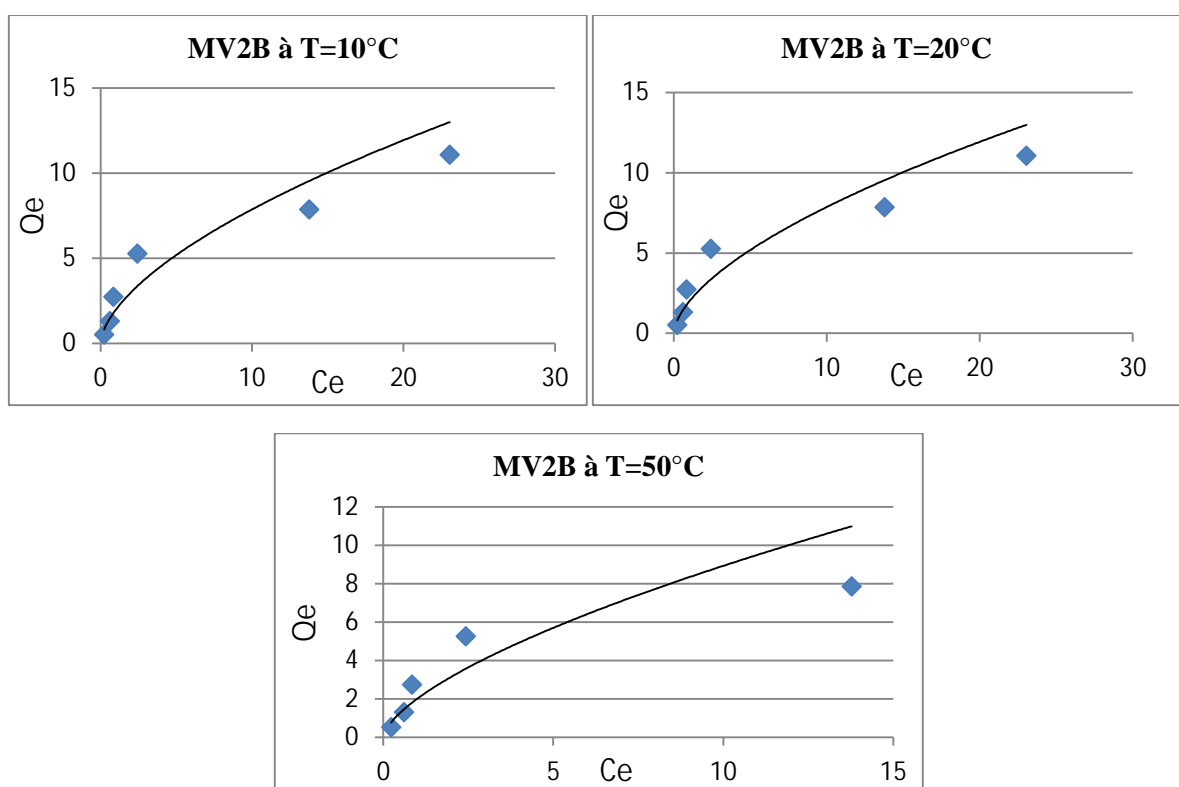


Figure 45 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MV2B sur la coquille d'escargot à des températures variables (10, 20, 50°C).

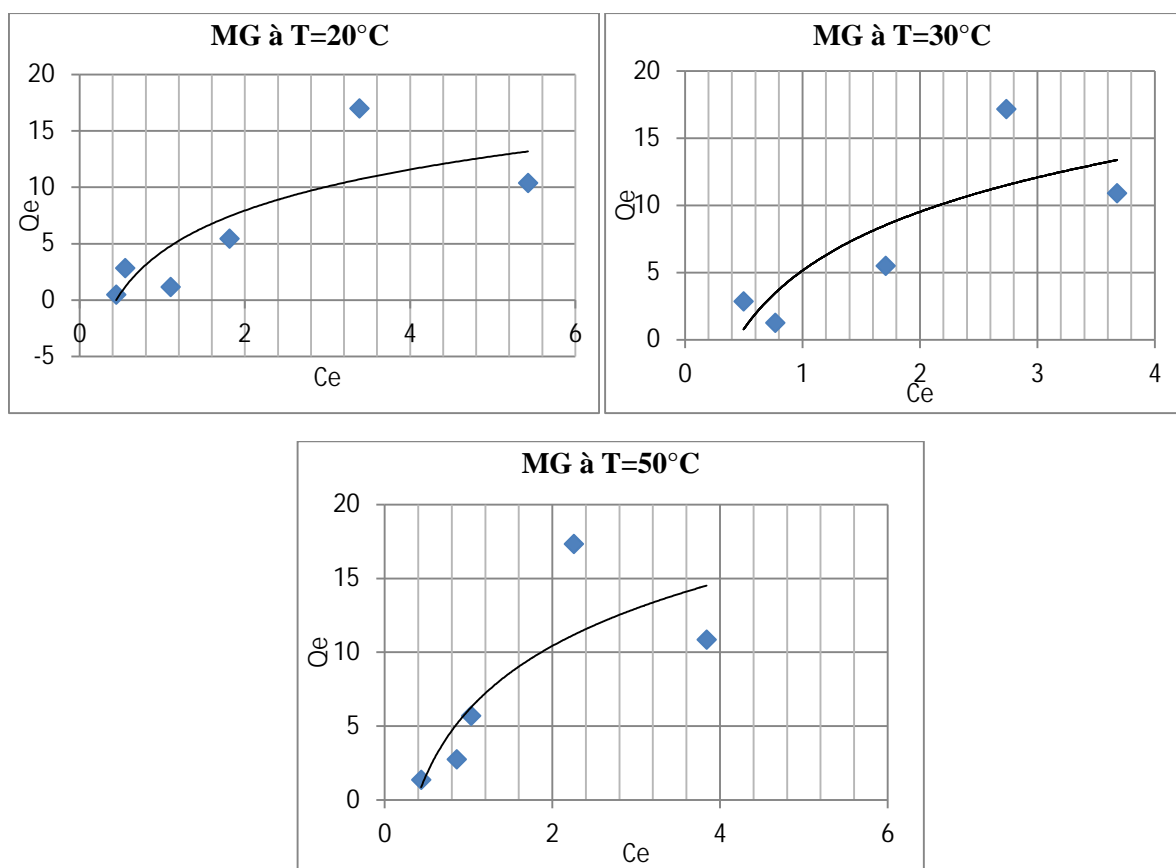


Figure 46 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du MG sur la coquille d'escargot à des températures variables (20, 30, 50°C).

Nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration résiduelle à l'équilibre du colorant augmente, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants. Ce qui montre que, le colorant est adsorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des adsorbants, négativement chargée [127].

Ces isothermes d'adsorption sont de type L qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale [127].

8. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la

chimisorption de la physisorption. Si nous portons graphiquement $\ln K_e$ en fonction de $1/T$, nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ / R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ / R$ (figures 47 et 48). Les résultats sont donnés dans le tableau 10.

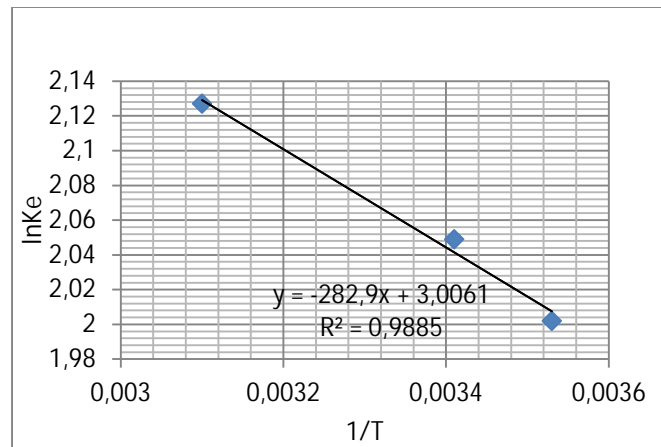


Figure 47 : la variation de $\ln K_e$ en fonction de $1/T$ dans le cas du MV2B.

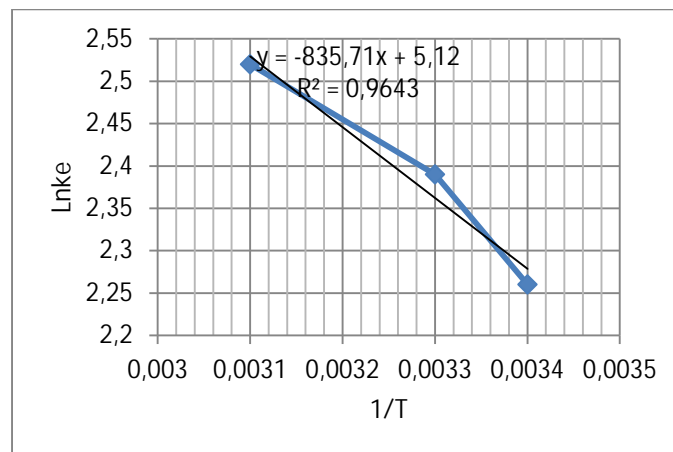


Figure 48 : la variation de $\ln K_e$ en fonction de $1/T$ dans le cas du MG.

Tableau 10 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MG et du MV2B sur la coquille d'escargot.

Colorants	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (J/mol)	T(K)	R^2
MV2B	2352,17	24,9918	-4724,25	283,15	0,989
			-4974,17	293.15	
			-5723,93	323.15	
MG	6948.01J	42.57	-5531.38	293.15	0,964
			-5957.09	303.15	
			-6808.49	323.15	

D'après les résultats du tableau 10, les valeurs positives de ΔH° montrent que l'adsorption du MG et du MV2B sur la coquille d'escargot est un processus endothermique. Les faibles valeurs de cette chaleur montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. Ce qui concerne les valeurs positives de l'entropie indique que l'adsorption des molécules MG et MV2B est organisée d'une façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse (augmentation du désordre). Les valeurs négatives de l'énergie libre observées indiquent la nature spontanée du processus d'adsorption du MG et du MV2B sur la coquille d'escargot [128].

9. Adsorption simultanée des deux colorants

Nous avons effectué une adsorption simultanée des deux colorants à 20°C pendant 03 heures. Les volumes pris des deux colorants en solution (10 mg/l) sont égaux. La masse de l'adsorbant est de 1.5 g. La vitesse d'agitation prise est de 800 tr/min. les résultats obtenus sont représentés sur la figure 49.

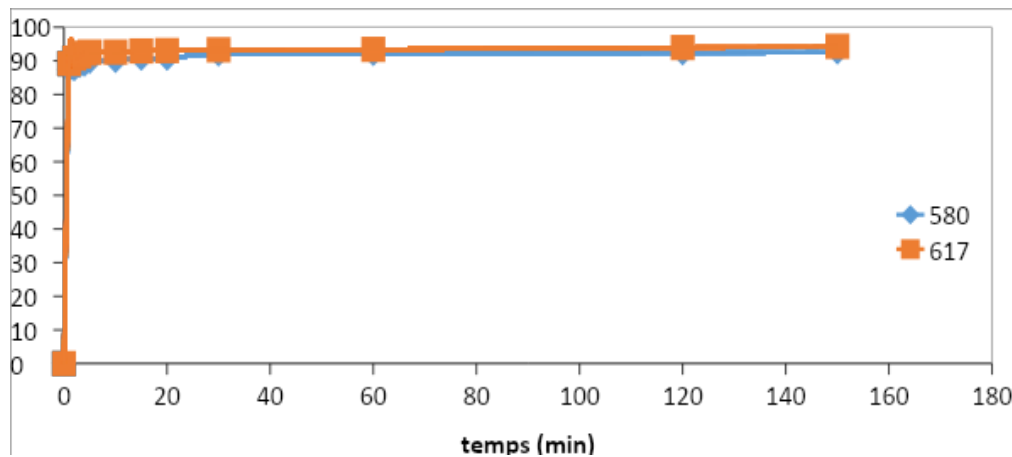


Figure 49 : Variation des rendements d'adsorption en fonction du temps au cours de l'adsorption simultanée (580 : MV2B ; 617 : MG)

D'après ces résultats, nous remarquons que le MG est mieux adsorbé que le MV2B. Le MG possède une cinétique rapide ($t_{\text{équilibre}} = 5 \text{ min}$), par contre le MV2B possède une cinétique moyenne ($t_{\text{équilibre}} = 25 \text{ min}$).

Modélisation de la cinétique d'adsorption

a. Modèle cinétique pseudo premier ordre

Les résultats de cette étude sont donnés sur la figure 50

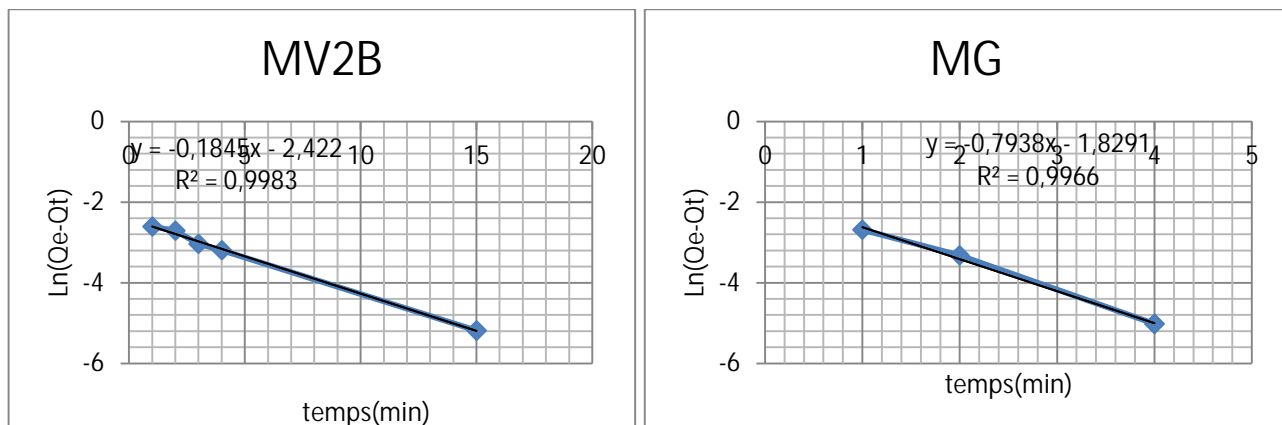


Figure 50 : Graphes cinétiques de l'adsorption simultanée du MV2B et du MG par le modèle pseudo premier ordre sur la coquille d'escargot à 20°C.

b. Modèle cinétique pseudo second ordre

Les résultats de cette étude sont donnés sur la figure 51

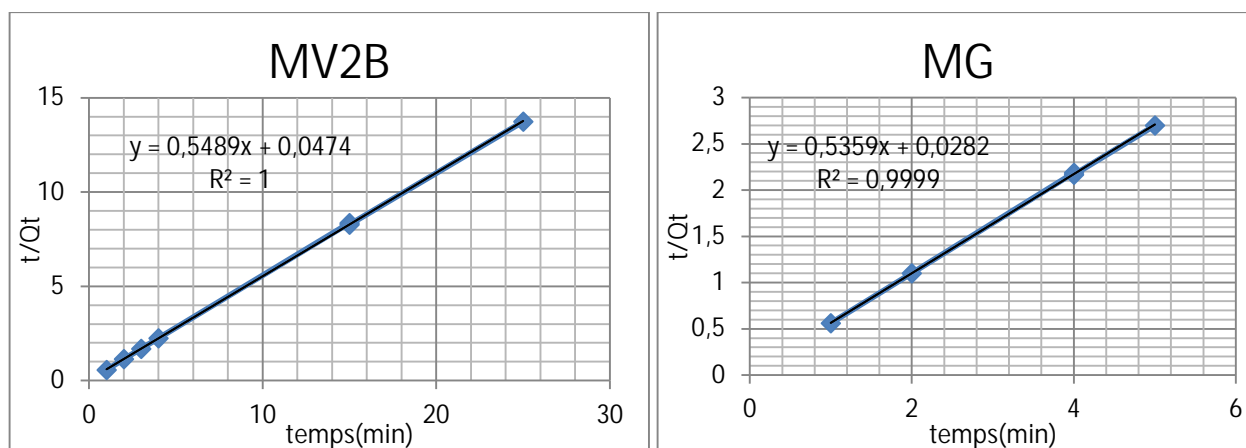


Figure 51 : Graphes cinétiques de l'adsorption simultanée du MV2B et du MG par le modèle pseudo second ordre sur la coquille d'escargot à 20°C.

c. Paramètres cinétiques des deux modèles

Le calcul des paramètres cinétiques, nous a permis d'obtenir les résultats du tableau 11.

Tableau 11 : Les différents paramètres obtenus par les deux modèles cinétiques.

	$Q_{exp}(mg/g)$	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		Q_{cal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	Q_{cal} (mg/g)	$K_2(g/min.mg)$	R^2
MG	1.82	0.088	0.184	0.9983	1.866	10.184	0.9999
MV2B	1.852	0.161	0.793	0.9966	1.825	6.401	1

D'après les résultats obtenus, on peut dire que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la vitesse de l'adsorption simultanée des deux colorants par la coquille d'escargot. Ce modèle donne des bons coefficients de corrélation R^2 proche ou égal à 1, en plus les valeurs de la capacité d'adsorption calculées graphiquement (Q_{calc}) sont très proches à celles déterminées expérimentalement (Q_{exp}).

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc....). Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode d'adsorption pour l'élimination des colorants pour dépolluer l'eau. L'adsorption est la capacité de l'adsorbant à adhérer ou à se fixer sur l'adsorbant. Il s'agit d'une technique de séparation bien établie qui consiste à éliminer les polluants dilués dans des solutions aqueuses. L'adsorption est divisée en deux catégories en fonction des forces exercées entre l'adsorbant et l'adsorbé. La première est générée par des forces de nature physique dont la force de Vander Wals est relativement faible, car elle n'est pas suffisamment puissante pour influencer sensiblement sur la réactivité de la molécule adsorbée. La seconde est générée par des forces de nature chimique dont les molécules adsorbées sont maintenues à la surface par une force de valence de même type que celles se produisant entre les atomes liées dans des molécules.

La présente étude, nous a permis de tester un matériau adsorbant issu de la biomasse animale ayant une capacité de rétention importante, très disponible, peu coûteux et qui peut constituer une alternative au charbon actif. L'adsorbant ainsi utilisé est la coquille d'escargot. Cette dernière sera utilisée pour éliminer deux colorants en solutions aqueuses par adsorption. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption de ces colorants ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires.

- Une meilleure adsorption a été obtenue dans le cas d'une granulométrie inférieure à 0,1 mm pour les deux colorants.

- Le taux de réduction du MV2B et du MG peut atteindre le maximum pour une dose d'adsorbant de 1.5 g.

- Pour une valeur de vitesse optimale égale à 700 tr/min, et 1000tr/min un maximum d'adsorption est atteint pour le MV2B et le MG respectivement.

- La cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 75 min et 10 min d'agitation pour MV2B et MG respectivement.

- Le pourcentage de décoloration est influencé par la variation du pH : il peut atteindre : 93.33% à pH égal à 3 pour le MV2B ; 96.34% à pH=8 pour le MG.

-Pour le MV2B, nous avons obtenu trois meilleurs températures 10, 20 et 50°C, et pour le MG 20, 30 et 50°C , ce sont les températures qui ont donné les meilleurs rendements.

- Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés.

- La modélisation des isothermes d'adsorption obtenue par la coquille d'escargot concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich dans le cas de l'adsorption du MV2B. Le modèle de Langmuir décrit mieux ce phénomène pour l'adsorption du MG sur ce biomatériau.

- L'adsorption du MG et du MV2B sur la coquille d'escargot est un processus endothermique, il s'agit d'une adsorption physique. L'adsorption des molécules de MG et de MV2B est organisée d'une façon beaucoup plus aléatoire. Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre observées indiquent la spontanéité du processus d'adsorption du MG et du MV2B sur la coquille d'escargot.

La coquille d'escargot est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes, avec les colorants basiques.

Références bibliographiques

- [1] **Aluyor, E.O. and Badmus, O.A.M.**, (2008), “COD Removal from Industrial Waste, Water using Activated Carbon prepared from Animal horns”, *African J of Biotech*, Vol.7, p : 3887-3891.
- [2] **Rodier J.** (2005), *L’analyse de l’eau : Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer*. 8^{ème} édition : Dunod, Paris.
- [3] **Capon M., Courilleu, C. V.**, (1999), *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et techniques.
- [4] **Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraj N.** (2013), Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, p : 629–641.
- [5] **A. Demirbas A.** (2009), Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 167, p : 1–9.
- [6] **Aliouche Sihem**, (2007), Etude de l’élimination d’un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, Université Mentouri– Constantine
- [7] **Vedula**, (2011), Flexible Nano-feeds of Carbide-derived Carbon.
- [8] **Michal K, Bruno, D and Ewa C.B.**, (2005), *J. Phys. Chem. B*. 109, p : 9216-9225.
- [9] **Asia, I.O. and Akpohonor, E.E.**, (2007), “Characterization and Physicochemical Treatment of Waste Water from Rubber Processing Industry”, *International Journal of Physical Science*, Vol.2 (3), p : 061- 067.
- [10] **Emilion K.** (2004), *Traitement des pollutions industrielles Eau- Air- Déchet- Sols boues*. Ed. Du mode. p : 177
- [11] **Perraud B.**, (2009), *Chimie de l’environnement : Air, eau, sols, déchets*, 2^{ème} Edition Français de Boeck : p : 7-360.
- [12] **Jeng H.**, (2007), *Encyclopedia of Cancer and Society*. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc, 2, p : 695-697.
- [13] Dictionnaire sur l’environnement 1001 mots et abréviations et du développement durable.
- [14] **Cunningham William P.**, (2003), *Environmental Encyclopedia*. Vol 2, 3rd ed Farmington Hills. MI: Gale, 2, p: 1480-1482.
- [15] **Goldstein Bernard D.**, (2002), *Encyclopedia of Public Health*. Ed. Lester Breslow.. New York, Macmillan Reference USA, 4, p : 936 – 941.
- [16] **Boudjelal Djoudi H.**, (2008), pollution de l’oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l’irrigation. Thèses ing, tatho des écosystèmes universitaires, Sétif, p : 6-13.
- [17] **Bouzaini M.** (2000). *L’eau de la pénurie maladie*. Ed. IBN-KHALDOUN. , Oran: 59-64. Bureau d’étude et de réalisation des ouvrages U.R.T.O, PADV de Hassi ben abdellah Phase 1 : rapport d’orientation, p : 1-4.

- [18] **Trevors J. T et Saier Jr M. H.**, (2007), Regulation of Pollution . Water Air Soil Pollution.
- [19] **Christie M.R.**(2007), Color Chemistry, A Brief Historical Perspective, RSC.
- [20] **Perrin R, Pierre S.**, (1999), J, "chimie industrielle" 2^{ème} édition.
- [21] **Welham A.**, (2000), The theory of dyeing (and the secret of life), J.Soc. Dyers Colour, 116, p :140-143.
- [22] **Clarke E.A., Anliker R.**(1980), Organic dyes and pigments, in: Anthropogenic Compounds, Springer Berlin Heidelberg, p :181-215.
- [23] **Auta A., Hameed B.H.** (2014), Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, Chemical Engineering Journal, 237, p : 352–361.
- [24] **Zawlotzki Guivarch E.** (2004), Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée.
- [25] **Kushwaha A.K., Gupta N., M.C.Chattopadhyaya** , (2011), Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, Journal of Saudi Chemical Society.
- [26] **Fatima Zahra Saidi**, (2013), Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [27] **Oualid Baghriche**, (2005), Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, mémoire pour l'obtention du diplôme de magistère, université Mentouri Constantine.
- [28] **Galindo C., Jacques P., Kalt A.J.**, (2001), Photochem. Photobiol, A. Chem., 141, p : 47-56.
- [29] **Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V.**, (1995), Decolorization of azodye solutions by Fenton's oxidation. Water Res, 29.
- [30] **Chawki Djelloul**, (2014), experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Université Mohamed Khiderde Biskra.
- [31] **Venkataraman K.**, (1901), The analytical chemistry of synthetic dyes, National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
- [32] **Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B.**, (2006), Importance of H₂O₂/ Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. J. Hazardous Materials, 136, p : 763-769.
- [33] **Manahan S.E.**, (1994), Environmental chemistry, 6^{ème} Ed, U.S.A. : Lewis publisher,
- [34] **Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G.**, (1998), The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, p : 38-41.
- [35] **Pagga U., Brown D.**(1986), The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4, p : 479-491.

- [36] **Ganesh R.**, (1992), Fate of azodye insludges. Th :Chim.: Virginia Polytechnic Institute and State University, p :193.
- [37] **Brown M.A., Devito S.C.**(1993), Critical review in Environ. Sc. Techn., 12(3) p : 405- 414.
- [38] **Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H.**(2002), Mutation research(506/507), p : 55-63.
- [39] **Santé Canada**,(1999),Chloration de l'eau, votre santé et vous.
- [40] **Santé Canada**, (1999), Sous-produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD.
- [41] **Mills C., Bull R.J., Cantor K.P.**(1998), rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19, p : 3.
- [42] **Swamy J.** (1998),"The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", these doctorat ; University Kingston, Ontario, Canada.
- [43] **Bizani E., Fytianos K., Poulios I, Tsiridis V.**, (2006),"Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, p : 85–94.
- [44] **Desjardins R.**(1990), Le traitement des eaux 2^{ème} édition revue, Édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [45] **El Azzouzi M.**, (1999), Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.
- [46] **Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J.** (2002), Chemosphere, 48, p : 1081–1088.
- [47] **Cheremisinoff N.P.** (2002), Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston.
- [48] **Avlonitis S.A., Poulios I., Sotiriou D., Pappas M., Moutesidis K.** (2008), Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221, p : 259–267.
- [49] **Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C.**, (2000), Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116, p : 352-358.
- [50] **Barclay S., Buckley C.**, (2000), Waste minimization guide for the textile industry, a step to wards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1.
- [51] **Vendevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W.**, (1998), J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 p : 289-302.
- [52] **Eckenfelder W.W.**,(1992), Chemical oxidation, Lancaster:Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., p : 1-10
- [53] **Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J.**, (2003), Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azodyes, Chemosphere, 52, p : 967–973.

- [54] **López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M.**(2004), Mechanism of enzymatic degradation of the azodye Orange II determined by ex situ ¹H nuclearmagneticresonance and electrosprayionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.*, 335, p : 135–149.
- [55] **Gupta V.K., Ali I., Saleh T.A., NayakaA., Agarwal S.** (2012), Chemical treatment technologies for waste-water recycling, *RSC Advances*, 2, p : 6380–6388.
- [56] **Oubagha N.**(2011),Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques ;Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri ;Tizi Ouzou.
- [57] **Daoud T.** (2007),Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue Hassan Badi, El-Harrach –Alger .
- [58] **ChitourC.E.** (2004),Physico-chimie des surfaces : l’adsorption gaz-solide et liquide solide. Tome 2, O.P.U (Alger).
- [59] **El Azzouzi.**, (1999), préparation des composites bentonite-dérives de p4vp : application a la rétention des colorants textile.
- [60] **Crini, G., Badot, P.-M., et Morin-Crini, N.** (2009), Traitement des eaux par du chitosane : intérêts, méthodes et perspectives. *Technologies de l’eau*, RE126, p : 1-13.
- [61] **Chikhi K.**, (2013), Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla.
- [62] **Khalfaoui A.** (2012), Etude Expérimentale de l’élimination de polluants organiques et inorganiques par Adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d’orange et de banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine.
- [63] **Perrat C.** (2001), Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA.
- [64] **Mekaoui M.** (2001), Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état.
- [65] **De Flora S., Wetterhahn K.E.** (1989), Mecanisms of chromium metabolism and gemotoricity. *Life chemi Reports*, 7, p : 169-244.
- [66] **Kaustubha M., Das D., BISWASOU M.N.** (2005), Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation, *Chemical Engineering Journal* vol 115 p : 121–131.
- [67] **Calvet R., Terce M., Arvieu J.C.**(1980), *Ann. Agron* 31, p : 385-427.
- [68] **Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Teled I., Moreno-Castilla A.C.**(1998), *Langmuir* 14, p : 1880-1886.
- [69] **Bouaziz A.**(2009), Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique.
- [70] **Zkinaly I. and Dekany J.**, (1989). *Chem. Soc. Farady. Trans.* p :1-85.

- [71] **Gode F. and Pehlivan E.**, (2003). A comparative study of twochelatingionexchangeresins for the removal of chromium (III) fromaqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 100, p : 231–243.
- [72] **Gupta V.K., Mittal A., Jharec D. and Mittal J.**, (2012). Batch and bulkremoval of hazardouscolouring agent Rose Bengal by adsorption techniques usingbottomash as adsorbent, *RSC Adv.*, 2, p: 8381–8389
- [73] **Lagergren S.**(1998),Zur theorie der sogenannten adsorption gel osterstoffe, *K sven. Vetenskapsak. Handl.* 24, 1-39.
- [74] **Weber W.J, Morris J.C** (1963), Kinetics of adsorption on carbonfrom solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, p :31-60.
- [75] **Weber J. Jr.** (1972),Adsorption in physicochemicalprocess for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, *Weleyinterscience*, N Y, Chap. 5, p : 199-259.
- [76] **Bouziane N.** (2007), Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, *Mémoire de Magister en Chimie*, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [77] **Limousin G., gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M.**(2007), "Sorption isotherms : areview on physical bases, modelling and measurement", *AppliedGeochemistry*, 2, pp : 294-275.
- [78] **BelmoudenM.**, (2000), Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir.
- [79] **Scacchi C., Bouchy M., Foucaut J.F., O. Zahraa et Fournet R.** (2011). *Cinétique et catalyse*, 2 ème Edition, Lavoisier, p : 373.
- [80] **AKSU Z.** (2002), Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the Batch biosorption of lead (II) ions onto *Chlorellavulgaris*, *Process Biochem.*, 38, p : 89–99.
- [81] **Chouchane T.**, (2009), Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytique, Thèse de doctorat, Université de Annaba.
- [82] **Chitour C.E.**, (2004). *Physico-chimie des surfaces (l'adsorption gaz-solide et liquide-solide)*, 2ème Edition, Tome 2, p : 344.
- [83] **Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., BadotP.M. and Crini G.**, (2008). Adsorption isothermmodels for dyeremoval by cationized starch-based material in a single component system:Erroranalysis, *Journal of Hazardous Materials*.
- [84] **Lamri N.** (2010), Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, *Mémoire de Magister*, Université Mentouri- Constantine.
- [85] **Chitour C.E.**(2008), *Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, p : 415-417.
- [86] **Ramesh A., Lee D.J., Wong J.W.** (2005). *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, pp : 588.
- [87] **Abd El-Rahman K.M., El-Kamash A.M., El-Sourougy M.R., Abdel-Moniem N.M.** (2006). *Journal of Radioanalytical and NuclearChemistry*, 268, p: 221.

- [88] **Farhan A.M., Salem N.M., Ahmad A.L. and Awwad A.M.**, (2012). Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by *Ceratonia Siliqua* Bark, American Journal of Chemistry, 2(6), p : 335-342.
- [89] **Sun L-M., Meunier F.**, Adsorption. Aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, J 2730.
- [90] **Michal K., Bruno, D and Ewa C.** (2005), J.Phys. Chem. B. 109, 9216-9225.
- [91] **Benfield L. D, Judkins J.F., Weand B. L.**, (1982), Process chemistry for water and wastewater treatment Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J).
- [92] **Scrano L** (1997), Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle).
- [93] **Perrat C.** (2001), Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA.
- [94] **Munthali M.W., Johan E., Aono H., Matsue N.**(2015), Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, Journal of Asian Ceramic Societies Volume 3, Issue 3.
- [95] **Saint Charles Dehou**, (2015), Etude du pouvoir adsorbant des oxy-hydroxydes de fer déposés sur un support naturel, thèse de doctorat, université Lille I France.
- [96] **Ashlee J. Howarth, Michael J. Katz, Timothy C. Wang, Ana E. Platero-Prats, Karena W. Chapman, Joseph T. Hupp, and Omar K. Farha**, (2015), High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal–Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc., 137 (23).
- [97] **Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D.**, (1999), Arédien of potentially low cost sorbents for heavy metals. Water Res. 33, p : 2469–2479.
- [98] <http://blog.maisonroyer.fr/1231-secrets-de-coquille-descargot.html>.
- [99] <http://www.gireaud.net/coquille.htm>.
- [100] **Prat C.** (1986). « Carbonate de calcium », Journée d'étude sur les Hauts polymères, charges, renforts et comptabilisants. Organisée par la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP), G, Paris, (France).
- [101] **Mahammedi F.** (2017), adsorption des poly organique en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen, université Abu Bakr Belkaid Tlemcen.
- [102] **Buchwalter, P.**(2013). Synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mésoporeux organisés. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494).
- [103] **Ahmed M.J. and Dhedan, S.K.** (2012). Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes – based activated carbons, Fluid Phase Equilibria, 317, p : 9 – 14.

- [104] **Chafidz A., Astuti W., Augustia V., Tri Novira D. and Rofiah N. (2018)** Removal of methyl violet dye via adsorption using activated carbon prepared from Randu sawdust (*Ceiba pentandra*), Earth and Environmental Science, 167, p :1-6.
- [105] **Dahri M., KoohR. and Lim B.L. (2016).** Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, American Chemical Science Journal, 15(2), p : 1-12.
- [106] **KimY., BaeJ., ParkH., Suh J.K., You, Y.W. and ChoiH. (2016).** Adsorption dynamics of methyl violet onto granulated mesoporous carbon: Facile synthesis and adsorption kinetics, Water Res., 101, p : 187-194.
- [107] **Peters A., FreemanH. (1991).** Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments. Elsevier, Amsterdam.
- [108] **Suhas P.J.M, Carrot M.M.L, Carrott R. (2007);** Lignine from Natural adsorbent to 76ctivates Carbone. Bio. Technal. 98, p. 2301-2312.
- [109] **Farhan1 A.M., SalemN.M., Ahmad A.L. and AwwadA.M. (2012).** Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by *Ceratonia Siliqua* Bark, American Journal of Chemistry, 2(6), p : 335-342.
- [110] **ObeidL. (2015).** Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie – Paris.
- [111] **<https://fr.scribd.com/doc/94722803/La-Masse-Volumique-Absolute-Et-La-Masse-Volumique-Apparente>**
- [112] **SediraN. (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia SoukAhras.
- [113] **Kannan N. SundaramM.M.(2001).** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. Dyes and Pigments. 51p: 25-40.
- [114] **Pavel J., Pavel M., Lukás, T. (2007).** Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coal-oxihumolite : A Kinetic study. Dyes and Pigments. 74 p: 363- 370.
- [115] **Makhlouf M., Hamacha R. Villières F., Bengueddach A.(2013).** International Journal of Innovation and Applied Studies 3 p: 1116.
- [116] **Bennani K.A., Mounir B., Hachkar M., BakasseM., YaacoubiA. (2010).** R. Sci. Eau 23(4), p : 375-388.
- [117] **Tiwari D.P., Singh D.K., Saksena D.N..(1995); J. Environ.;** Eng. 121 479.
- [118] **Rahimi Kooh M.R., Lim L.B., Dahri M.K., Hoon Lim L., Sarath Bandara J.M.R., pinnata A. (2015);** An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method. Waste Biomass Valor 6, p : 547–559.

- [119] Colak F.,tar N., Olgun A. (2009) ; Biosorption of acidic dyes from aqueous solution b Paenibacillus macerans: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 p:122-130.
- [120] Hameed B.H. (2008) ;Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. Journal of Hazardous Materials 154 p:204–212.
- [121] Yeddou M.N., Bensaadi Z., Lagha H., Bensmaili A., (2012) ;Etude de l'adsorption d'une mixture de composé biorécalcitranten milieu aquous. n°11, p. 7-16.
- [122] Shoukat S., Bhatti H. N., Iqbal M., Noreen S. (2016). Microporous and Mesoporous Materials. 239 -180.
- [123] Argun ME, et al(2008);Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal. Bioresour Technol;99(18), p:8691–8
- [124]Radha Das, et. al.(2015); International Journal of New Technologies in Science and Engineering Vol. 2, Issue. 6, ISSN 2349-0780.
- [125] Luo P., Zhao Y., Zhang B., Liu J., Yong, J. (2010).Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes Water Research, 44 p: 1489-1497.
- [126] Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z., (2009).Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, Hazardous Materials, 170 p: 332-339.
- [127] Zaghouane Boudiaf H.(2011).Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif.
- [128] Benguella B. Yacouta-Nour A.(2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. C. R. Chimie 12 p : 762-771.

Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à étudier l'élimination de deux colorants cationiques (le méthyle violet 2B et le vert de malachite) par un adsorbant naturel à base de la coquille d'escargot. L'adsorbant a été préalablement caractérisé. Les essais d'adsorption nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et à l'adsorbant. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption des colorants sur le matériau est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir et Freundlich. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et endothermique.

Mots clés : Méthyle violet 2B-Vert malachite-adsorption -coquille d'escargot -modèle cinétique-isotherme d'adsorption.

Abstract

Water pollution from industrial waste water is a serious problem in many countries. To reduce the harmful effects of these pollutants, several methods for wastewater treatment are implemented, in particular, the technique of adsorption. This study aims to use an adsorbent natural based on snail shell using the adsorption process for treating solutions of methyl violet 2B and green malachite which are the cationic dyes. The adsorbent was previously characterized. The adsorption tests were found that the adsorption capacity is influenced by various parameters related to the system adsorbate / adsorbent. The overall results showed that the adsorption kinetics of the dyes on the material is well described by the second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate systems studied are described satisfactorily by the mathematical model of Langmuir and Freundlich. Furthermore, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and endothermic.

Key words : Methyl violet 2B - Green malachite - adsorption -snail-shell - kinetic model - isotherm adsorption.

ملخص

تلوث المياه بسبب النفايات الصناعية يمثل مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. للحد من هذه الآثار الضارة لهذه الملوثات نفذت العديد من عمليات معالجة مياه الصرف، على وجه الخصوص تقنية الامتزاز. يتمحور هذا العمل حول كيفية إزالة ملونين (الميثيل البنفسجي ب 2) و (الملكيت الاخضر) باستعمال قوقعة الحلزون قد تمت دراسة آثار المعلمات فوجدت إن قدرة الامتزاز تتأثر بمختلف المعايير المتعلقة بالوسط والماص، وجميع النتائج المتحصل عليها تظهر إن حركة امتزاز الملونين وصف بشكل جيد منقبل نموذج شبه الدرجة الثانية. البيانات التجريبية لامتزاز الميثيل البنفسجي ب2 والملكيت الاخضر ترتبط بشكل جيد مع نموذج ايزوثرم لانجميور وفراندليش.

كشفت المعلمات الديناميكية الحرارية ان الامتزاز تلقائي ماص للحرارة.

الكلمات المفتاحية : الميثيل البنفسجي-الملكيت الاخضر – الامتزاز-قوقعة الحلزون-