

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun –Tiaret-

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : "Sciences de la Nature et de la Vie"

Filière : "Biotechnologie"

Spécialité : "Biotechnologie Microbienne "

## *Thème*

*Biosorption d'un colorant (Violet de gentiane)  
par les boues traitées de la STEP de Tiaret.*

**JURY:**

**Président : Mr. KADI. S**

**Promoteur : Mme. RAIS. S.**

**Co-promoteur : Mr. SASSI. M.**

**Présentées par :**

**Melle ANTAR Hanane**

**Melle BENAIDA Meriem**

**Année universitaire : 2017–2018**

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au niveau des différents laboratoires de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Ibn-khaldoun de Tiaret.

Avant tout remerciements < Allah > maître de l'univers sans qui n'aiderions jamais pu confectionner ce travail, et notre grand salut sur le premier éducateur notre prophète < Mohamed >.

Nos premiers remerciements s'adressent conjointement à nos encadreurs **Mr Sassi** et **Mme Rais** pour avoir dirigé ce travail. Nous tenons à leur exprimer notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont apporté à notre travail. Bien au-delà de nos remerciements, nous leur témoignons toute notre gratitude pour la qualité de leur encadrement, leurs conseils judicieux, leur manière d'appréhender le travail de recherche, ainsi que pour leur aide et leur soutien scientifique qui nous ont permis de mener à bien ce modeste travail.

Nous remercions **Mr Kadi** pour avoir bien voulu juger ce modeste travail et accepter de faire partie de ce jury.

Nous remercions profondément **Mme Ben Araba Rachida** directrice du Laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.

Nous sommes particulièrement, reconnaissantes à **Melle Benabdellah Fatiha** l'ingénieure du laboratoire pour l'aide précieuse qu'elle nous a apporté, pour la confiance et la liberté qu'elle nous a confié en nous accueillant au sein du laboratoire. Qu'elle trouve ici toutes mes grâces.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé notre recherche.

# Dédicace

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts .J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*A mon mari qui est tout le temps été à mes côtés; et qui m'a encouragé à poursuivre mes études et mon cher enfant.*

*A mes sœurs et mes frères et leurs enfants.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*A ceux qui m'ont toute donnée sans rien en retour.*

*Meriem*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

- ✓ *A mes chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*
- ✓ *A mon trésor Youcef.*
- ✓ *A mon adorable fils Youcef.*
- ✓ *A mes aimables sœurs Nacéra, Chahinez et Djihed ainsi que son époux Aziz et leurs fils Ahmed.*
- ✓ *A mon cher frère Redwan, que dieu t'assiste.*
- ✓ *A tous les membres de ma famille, petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.*
- ✓ *A tous mes très chères ami (e)s et mes collègues de travail de l'établissement « les frères Benammeur » de Tiaret.*

*Hanane*

# Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

*Introduction générale* ..... 1

*Chapitre I: Matériels et méthodes*

**I.1. Objectif de travail** ..... 3

**I.2. Date et lieu de travail** ..... 3

**I.3. Matériels et Méthodes** ..... 3

**I.3.1. Matériels utilisés** ..... 3

**I.3.1.1. Colorants étudiés** ..... 3

**I.3.2. Méthodes de Caractérisation du biosorbant** ..... 4

**I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IFTR)** ..... 4

**I.3.2.2. Diffraction par rayons X (DRX)** ..... 5

**I.3.3. Méthodes instrumentales d'analyse** ..... 5

**I.3.3.1. pH-métrie** ..... 5

**I.3.3.2. Spectrophotométrie UV/Visible** ..... 5

**I.4. Protocole expérimental** : ..... 6

**I.5. Méthodologie expérimentale** ..... 7

**I.5.1. Traitement du biosorbant** ..... 7

**I.5.1.1. Traitement primaire du biosorbant** ..... 7

**I.5.1.2. Traitement secondaire du biosorbant** ..... 7

I.5.1.2.1. Traitement du biosorbant par le HCl .....	7
I.5.1.2.2. Traitement du biosorbant par le NaOH .....	7
I.5.2. Préparation des solutions mères de colorants .....	7
I.5.3. Paramètres influençant l'adsorption .....	8
I.5.3.1. Rapport solide/liquide (S/L).....	8
I.5.3.2. l'effet du pH.....	8
I.5.3.3. Etude cinétique (temps de contact).....	8
I.5.3.4. L'effet de la concentration .....	9
I.5.3.5. Influence de la température .....	10

*Chapitre II: Résultats et discussion*

II.1. Caractérisation de l'adsorbant .....	11
II.1.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	11
II.1.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	12
II.2. Fixation de la longueur d'onde spécifique : .....	13
II.3. Courbe d'étalonnage .....	13
II.4. Paramètres influençant l'adsorption .....	14
II.4.1. Le rapport solide-Liquide .....	14
II.4.2. L'effet de pH .....	15
II.4.3. Variation du pH final en fonction du pH initial.....	16
II.4.4. Temps de Contact.....	16
II.4.4.1 Rendement d'élimination des colorants .....	18
II.5. Etude cinétique d'adsorption .....	19
II.5.1. Modèle de Pseudo premier ordre (PPO).....	19
II.5.2. Modèle du pseudo second-ordre (PSO).....	21
II.6. Processus de diffusion .....	23
II.6.1. Processus de diffusion externe .....	23
II.6.2. Processus de diffusion intraparticulaire .....	25
II.7. Isothermes d'adsorption.....	26
II.8. Modélisation des isothermes.....	28

<b>II.8.1. Modèle de Langmuir.....</b>	<b>28</b>
<b>II.8.2. Modèle de Freundlich .....</b>	<b>35</b>
<b>II.8.3. Modèle de Redlich-Peterson.....</b>	<b>36</b>
<b>II.9. Etude thermodynamique (effet de la température).....</b>	<b>42</b>
<b>II.10. Mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>44</b>
<b><i>Conclusion générale.....</i></b>	<b>46</b>

***Références bibliographiques***

***Annexes***

## *Liste des abréviations*

**Abs** : Absorbance.

**C<sub>e</sub>** : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbat.

**cm**: centimètre.

**DRX** : Diffraction par rayon X.

**IFTR** : Infrarouge à transformée de Fourier.

**g** : gramme.

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**h**: heure.

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

**K<sub>d</sub>** : Coefficient de distribution.

**K<sub>F</sub>** : Constante de l'équilibre d'adsorption selon Freundlich.

**K<sub>L</sub>** : Constante de l'équilibre d'adsorption selon Langmuir.

**Kbr** : Bromure de potassium.

**l** : épaisseur de la solution traversée par la lumière (en cm).

**m** : Masse de l'adsorbant en (mg).

**min** : minute.

**ml**: millilitre.

**mg**: milligramme.

**n** : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

**nm**: nanomètre.

**N** : Normalité.

**NaOH** : l'hydroxyde de sodium.

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

**Q<sub>m</sub>** : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) en (mg/g).

**Q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbée à l'instant « t » en (mg/g).

**R** : Constante des gaz parfaits (8.314 KJ/mol).



**R<sub>L</sub>** : Facteur de séparation.

**R (S/L)** : Rapport solide/liquide.

**STEP** : Station d'Épuration des Eaux Polluées.

**T** : Température.

**trs** : tours.

**V** : volume de la solution.

**VG** : Violet de gentiane.

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

**ΔG°** : Energie libre (kJ.mol<sup>-1</sup>) .

**ΔH** : Enthalpie (Joule/mole.k).

**ΔS** : Entropie (joule/mole).

**β**: Coefficient d'hétérogénéité.

**μm**: micromètre.

## *Liste des tableaux*

**Tableau 1** : Caractéristiques du colorant étudié (Violet de gentiane) **page 3.**

**Tableau 2** : Matériels et produit utilisés **page 4.**

**Tableau 3** : La quantité maximal adsorbée du VG à pH égal à 7 **page 15.**

**Tableau 4** : Les quantités adsorbées du VG à l'équilibre par les boues traitées **page 17.**

**Tableau 5** : les valeurs maximales d'élimination du VG par les boues traitées **page 18.**

**Tableau 6** : Constantes cinétiques du model pseudo premier ordre du VG **page 21.**

**Tableau 7** : Constantes cinétiques du model pseudo second ordre du VG **page 23.**

**Tableau 8** : Constantes cinétiques du model de diffusion externe pour l'adsorption du VG **page 24.**

**Tableau 9** : Constantes cinétiques du model de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG **page 25.**

**Tableau 10** : Les valeurs maximales la capacité d'adsorption du VG à l'équilibre à 25°C **page 28.**

**Tableau 11** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG **page 33.**

**Tableau 12** : Paramètres de linéarisation du modèle de Frenlich du VG **page 35.**

**Tableau 13** : Paramètres du modèle Redlich-Peterson **page 40.**

**Tableau 14** : Valeurs d'isothermes de Langmuir pour l'adsorption de VG sur les différents adsorbants **page 41.**

**Tableau 15** : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du VG **page 43.**

## *Listes des figures*

**Figure I-1** : Le protocole expérimental. **page 7.**

**Figure II-1**: Spectres FTIR des boues traitées (a) par HCl et (b) par NaOH a concentration 1N, avant et après l'adsorption du VG **page 12.**

**Figure II-2**: Spectres DRX des boues traitées (a) par HCl et (b) par NaOH a concentration 1N, avant et après l'adsorption du VG **page 12.**

**Figure II-3** : L'évolution de l'absorbance de VG en fonction de la longueur d'onde **page 13.**

**Figure II-4** : Courbe d'étalonnage du VG **page 13.**

**Figure II-5** : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N) **page 14.**

**Figure II-6** : Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N) **page 14.**

**Figure II-7** : L'effet de pH sur l'adsorption de VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N, 1N) **page 15.**

**Figure II-8** : L'effet de pH sur l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N,1N) **page 15.**

**Figure II-9** : Variation du pH durant l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N,1N) **page 16.**

**Figure II-10** : Variation du pH durant l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N) **page 16.**

**Figure II-11** : l'effet de temps de contact sur l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N) **page 17.**

**Figure II-12** : l'effet de temps de contact sur l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N) **page 17.**

**Figure II-13** : Rendement d'élimination du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N) **page 18.**

**Figure II-14 :** Rendement d'élimination du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N) **page 18.**

**Figure II-15 :** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl **page 20.**

**Figure II-16:** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH **page 20.**

**Figure II-17 :** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl **page 22.**

**Figure II-18:** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH **page 22.**

**Figure II-19 :** Application du model de diffusion externe pour l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N, 1N) **page 24.**

**Figure II-20 :** Application du model de diffusion externe pour l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N, 1N) **page 24.**

**Figure II-21 :** Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0,1 N, 0,5N, 1N) **page 25.**

**Figure II-22 :** Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0,1 N, 0,5N, 1N) **page 25.**

**Figure II-23:** Les Isothermes d'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 25, 45 et 55°C **page 27.**

**Figure II-24:** Les Isothermes d'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 25, 45 et 55°C **page 27.**

**Figure II-25 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par HCl à 25°C **page 30.**

**Figure II-26 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par NaOH à 25°C **page 30.**

**Figure II-27 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par HCl à 45°C **page 31.**

**Figure II-28 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par NaOH à 45°C **page 31.**

**Figure II-29 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par HCl à 55°C **page 32.**

**Figure II-30 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par NaOH à 55°C **page 32.**

**Figure II-31** : Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  du VG adsorbé à 25°C (a) par les boues traitées par HCl et (b) par NaOH **page 34**.

**Figure II-32** : Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  du VG adsorbé à 45°C (c) par les boues traitées par HCl et (d) par NaOH **page 34**.

**Figure II-33** : Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  du VG adsorbé à 55°C (e) par les boues traitées par HCl et (f) par NaOH **page 34**.

**Figure II-34** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 25°C **page 37**.

**Figure II-35** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 25°C **page 37**.

**Figure II-36** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 45°C **page 38**.

**Figure II-37** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 45°C **page 38**.

**Figure II-38** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 55°C **page 39**.

**Figure II-39** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 55°C **page 39**.

**Figure II-40** : Effet de la température sur l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl **page 42**.

**Figure II-41** : Effet de la température sur l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH **page 43**.

**Figure II-42** : Le mécanisme proposé pour l'adsorption du violet de gentiane par les boues traitées **page 44**.



# **Introduction**

## **générale**

## *INTRODUCTION*

---

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement [1]. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants [2]. Aujourd'hui, il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques [3]. Le violet de gentiane est un colorant cationique largement utilisé dans la peinture et l'impression, dans les médicaments vétérinaires...etc. Il a aussi des propriétés antibactériennes et antifongiques. Cependant, ce colorant a été signalé comme étant toxique à plusieurs égards et reste dans l'environnement pour une longue durée grâce à sa structure stable et non biodégradable [4]. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse [5]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt.

Diverses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la coagulation - floculation [6], l'oxydation et l'ozonation [7,8], la filtration sur membranes [9,11], etc. L'adsorption est l'une des technologies faciles à mise en œuvre, elle est largement utilisée pour le traitement des eaux. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques [12,13]. Toutefois, son coût élevé limite son utilisation pour le traitement des grands volumes d'eaux polluées. La recherche des adsorbants alternatifs et efficaces à faible coût, de préférence issus des substances naturelles et déchets locaux a été mise à l'étude par plusieurs chercheurs [14,15].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'adsorption du colorant violet de gentiane par les boues activées. Ces résidus issus des traitements biologiques et qui sont donc riches en microorganismes. Les boues sont considérées comme de bons biosorbants pour l'élimination des micropolluants. En effet, la diversité des microorganismes constituant la boue ainsi que les différents polymères (polysaccharides, acides, protéines,..) contribuent à l'élimination des polluants grâce à des procédés surtout passifs (adsorption physique, échange ionique, complexations, précipitation) par l'intermédiaire d'interactions physiques et chimiques [16].



## ***INTRODUCTION***

---

Dans cette optique nous avons réalisées une étude paramétrique du phénomène d'adsorption du violet de gentiane par une boue provenant de la STEP de Tiaret, afin de la traitée par un acide (HCl) et une base (NaOH) à différentes concentrations (0.1N, 0.5N, 1N).

Notre travail est divisé en deux parties :

- Nous exposons dans le premier chapitre, la partie matériels et méthodes, le protocole expérimental, le matériel et les réactifs employés ainsi que les méthodes expérimentales.
- La deuxième partie est consacrée aux résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale est présentée.

# **Chapitre I: Matériels et méthodes**

**I. 1. Objectif de travail :**

L'objectif principal de notre travail est d'évaluer la capacité d'adsorption des boues issus de la STEP de Tiaret vis-à-vis le colorant violet de gentiane (VG), afin d'améliorer le pouvoir d'adsorption nous avons traités les boues par une gamme de différentes concentration de NaOH et de HCl. Cette étude sera réalisée, en examinant l'effet de plusieurs facteurs sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la température, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH. Les résultats obtenus seront traités en appliquant quelques modèles d'équilibre et de cinétique.

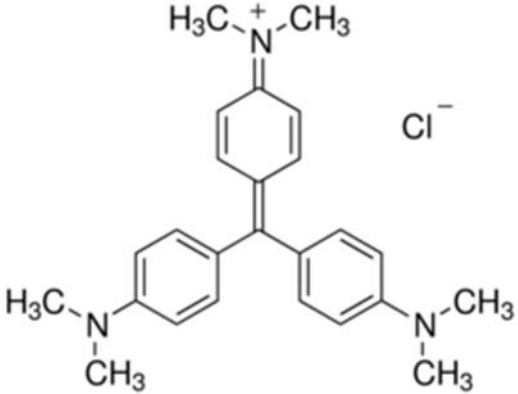
**I. 2. Date et lieu de travail :**

Notre travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Amélioration et Valorisation des Productions animales locales, et au sein du laboratoire d'Ecologie et Forestier de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret durant la période allant du 17 Décembre au 31 Mai.

**I. 3. Matériels et Méthodes :****I. 3. 1. Matériels utilisés :****I. 3. 1. 1. Colorant étudié :**

Le colorant étudié est le violet de gentiane à caractère cationique, ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Caractéristiques du colorant étudié [17].

Colorant	Violet de gentiane (VG)
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	407.979
$\lambda$ max	580
T° de fusion	215°C (décomposition)
Solubilité	4 g.l <sup>-1</sup> (eau, 25°C)
Structure chimique	

**I.3.1.2. Matériels et produits:** le tableau 2 présente le matériel et les produits utilisés.

**Tableau 2 :** Matériels et produits utilisés.

Verrerie et autre matériel	Appareillage	Réactifs et étalons
-Epruvettes graduées.	-pH-mètre (OHAUS).	-violet de gentiane.
-Béchers.	-Agitateur magnétique (KiKAMiNi-MR).	-Eau distillée.
-Entonnoirs.	(KiKA-MiNi-MR1).	-Acide chlorhydrique (HCl)
-Micropipettes.	-balance (OHAUS).	(0.1N, 0.5N, 1N).
-Erlenmeyer.	-Centrifugeuse (SIGMA 3 K10).	-l'hydroxyde de sodium (NaOH) (0.1N, 0.5N, 1N).
-Pipetes gradué.	-spectrophotomètre (UV-1202).	-les boues de STEP.
-Fiole juges.	-Spectroscopie d'infrarouge SHIMADZU (FTIR-8400S)	
-Spatule.	-Appareil de DRX RIGAKU (MiniFlex 600).	

### I.3.2. Méthodes de Caractérisation du biosorbant :

#### I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge :

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [18]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [19] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra rouge de type SHIMADZU (FTIR-8400S) au Laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn-Khaldoun Tiaret, sur des pastilles de bromure de potassium KBr contenant les argiles. Le spectre obtenu a été enregistré entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### I.3.2.2. La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus utilisée pour l'analyse structurale des matériaux, elle consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à détecter leur intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Ces derniers interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. Un détecteur de rayons X reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  qui doit être envoyée à un ordinateur qui traite les données [18]. Les analyses par cette technique ont été effectuées à l'aide d'un appareil RIGAKU (MiniFlex600) au Laboratoire de Synthèse et de Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun Tiaret.

### I.3.2. Méthodes instrumentales d'analyse :

#### I.3.2.1. pH-métrie :

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre (HANNA) de laboratoire. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons.

#### I.3.2.2. Spectrophotométrie UV/Visible :

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

La mesure de la densité optique est basée sur la loi de B er- Lambert suivante :

$$DO = \log (I_0/I) = \epsilon.L.C$$

O :

DO : La densité optique ;

$I_0$  et  $I$  : Intensité du faisceau de la lumière monochromatique de la longueur d'onde donn e respectivement à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence remplie en solution ;

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction de la substance en  $\text{l/g cm}$  ;

$L$  : Longueur de la cellule (la cuve) en  $\text{cm}$  ;  $C$  : Concentration de la solution  $\text{g/l}$ .

I.4. Protocole expérimental :

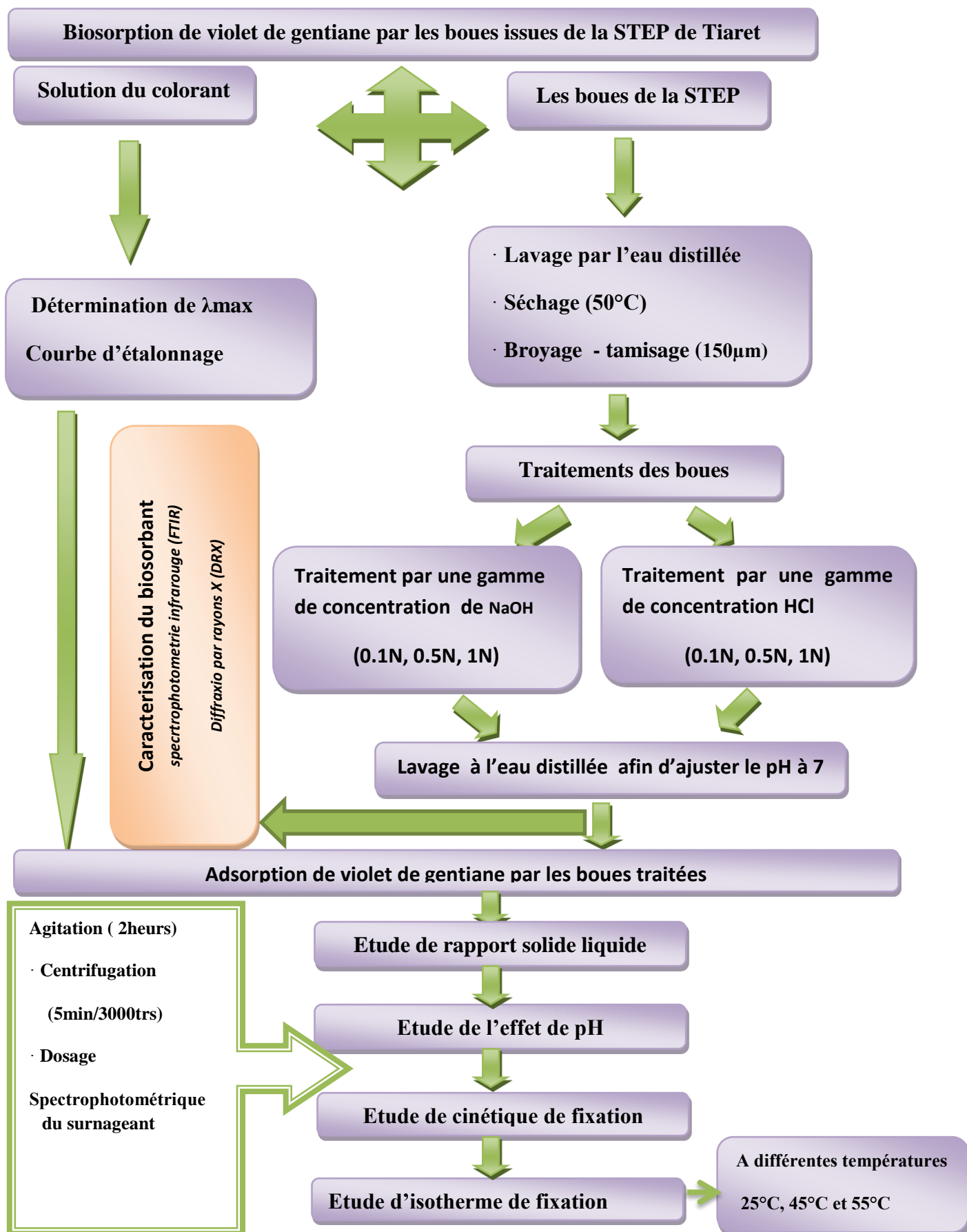


Figure I-1 : Le protocole expérimental.

**I.5. Méthodologie expérimentale :****I.5.1. Traitement du biosorbant :****I.5.1.1. Traitement primaire du biosorbant :**

Un traitement préliminaire a comporte 4 étapes :

**a-Lavage** : il a été effectué avec une quantité d'eau distillée.

**b- Séchage** : c'est la déshydratation des boues en étuve à 50°C pendant 12h.

**c- Broyage** : le broyeur utilisé est un mortier.

**d- Tamisage** : par un tamis d'épaisseur de pores de 150µm.

**I 5.1.2. Traitement secondaire du biosorbant :**

Il s'agit de traiter les boues avec deux gammes de concentration de NaOH et de HCl.

**a-Traitement secondaire du biosorbant avec le HCl à différentes concentrations :**

On fait le traitement avec trois concentrations (0.1, 0.5 et 1N), une quantité de boue (10g) est mise en suspension dans 50ml de HCl, maintenue en agitation pendant 20min à 25°C. La suspension est ensuite centrifugée à 3000trs/min pendant 5min, le culot subit une série de lavage à l'eau distillé jusqu'à atteindre le pH 7 (pH initial). Le culot est ensuite séché à l'étuve (50°C), puis broyé.

**b-Traitement secondaire du biosorbant avec le NaOH :**

On suit la même procédure de traitement avec la base NaOH à différentes concentrations (0.1, 0.5 et 1N).

**I.5.2. Préparation de la solution mère du colorant :**

Une solution mère du VG avec une concentration de 40 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée du colorant avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du VG a été étudiée sur les boues traitées.

**I.5.3. Paramètres influençant l'adsorption :**

L'adsorption des polluants organiques sur un matériau solide tel que les boues dépend de plusieurs paramètres qui influent sur leur fixation, dont le but d'obtenir une bonne fixation et un meilleur taux d'élimination des colorants par ce matériau et pour optimiser les performances d'adsorption, nous avons étudiés au cours de ce travail l'influence de cinq paramètres suivants : le rapport solide/liquide, le pH , le temps de contact, la température et l'effet de la concentration.

**I.5.3.1. Rapport solide/liquide (S/L) :**

Pour étudier l'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du violet de gentiane par les boues traitées, en utilisant 20ml de colorants de concentration 40mg/l avec trois masses de boue 20mg 40mg et 60mg sous agitation et à une température ambiante de 25°C, le matériau est ensuite séparé par centrifugation et les surnageants sont dosés à 580 nm.

**I.5.3.2. L'effet du pH :**

Pour évaluer l'effet de pH sur la fixation du colorant par la boue nous avons préparé des solutions du VG de concentration (40mg/l) à des valeurs de pH différents 3, 5, 7, 9 et 11, chaque solution est mise en contact avec 20mg de boue traitée de la STEP sous agitation et à température ambiante pendant 2h avec une vitesse de 120 trs/min environ. Le mélange de chaque solution est ensuite centrifugé à 3000trs/ 5min, le surnageant est estimé par dosage spectrophotométrie.

**I.5.3.3. Etude cinétique (temps de contact) :**

La cinétique d'adsorption est l'étude de l'évolution de l'adsorption au cours du temps. L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre atteint lors de la fixation du colorant sur le matériau adsorbant. Elle est réalisée dans les conditions opératoires suivantes : à une température de 25°C, 20mg de boue traitée est mise en suspension avec 20ml d'une solution de colorant à une concentration de 40mg/l, à un pH optimal égal à 7, les mélanges sont agités pendant des durées variables allant de 1min à 2h. Le temps d'équilibre pour les tests d'adsorption est évalué par la mesure de la quantité du colorant fixé sur les boues à différents temps de contact en mesurant la concentration résiduelle par Spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 580nm. La quantité fixée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) * V/m$$



Où :

**Q<sub>e</sub>** : La quantité fixée à l'équilibre en (mg/g).

**C<sub>i</sub>** : La concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l).

**C<sub>e</sub>** : La concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbat en (mg/l).

**V** : le volume de la solution en (ml).

**m** : La masse de l'adsorbant en (g).

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100$$

Où :

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

**C<sub>t</sub>** : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'instant « t » en (mg/l).

**R** : le pourcentage de la quantité du VG fixé.

#### I.5.3.4. L'effet de la concentration :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [20].

L'étude de l'influence de la concentration initiale en colorants sur la quantité fixée du colorants est effectuée en mettant en contact 20 mg de boue avec 20ml de solution de colorants de concentration différentes (10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 et 200mg/l) durant un temps de contact égal à 2h et un pH égal à 7. Une centrifugation à 3000tr/min pendant 5 min est effectuée et les surnagent sont dosés à 580nm.

**I.4.3.5. Influence de la température**

L'adsorption du soluté est un phénomène qui présente de point de vue thermodynamique un caractère exo ou endothermique suivant les couples adsorbat-adsorbant considérés. Pour cela on peut dire que la température est un paramètre très important pour le processus d'adsorption [21]. L'effet de la température sur la fixation des colorants sur les boues traitées a été étudié à trois températures : 25, 45 et 55°C. Les échantillons sont préparés en dispersant une quantité de 20mg de matériau adsorbant dans 20ml de solution de colorant à des concentrations différentes (de 10 à 200mg/l) et un pH optimal égal à 7. Ils sont ensuite placés dans un bain-marie thermostaté pour préserver la température désirée constante. Le temps de contact est de 2h.

# **Chapitre II:**

## **Résultats**

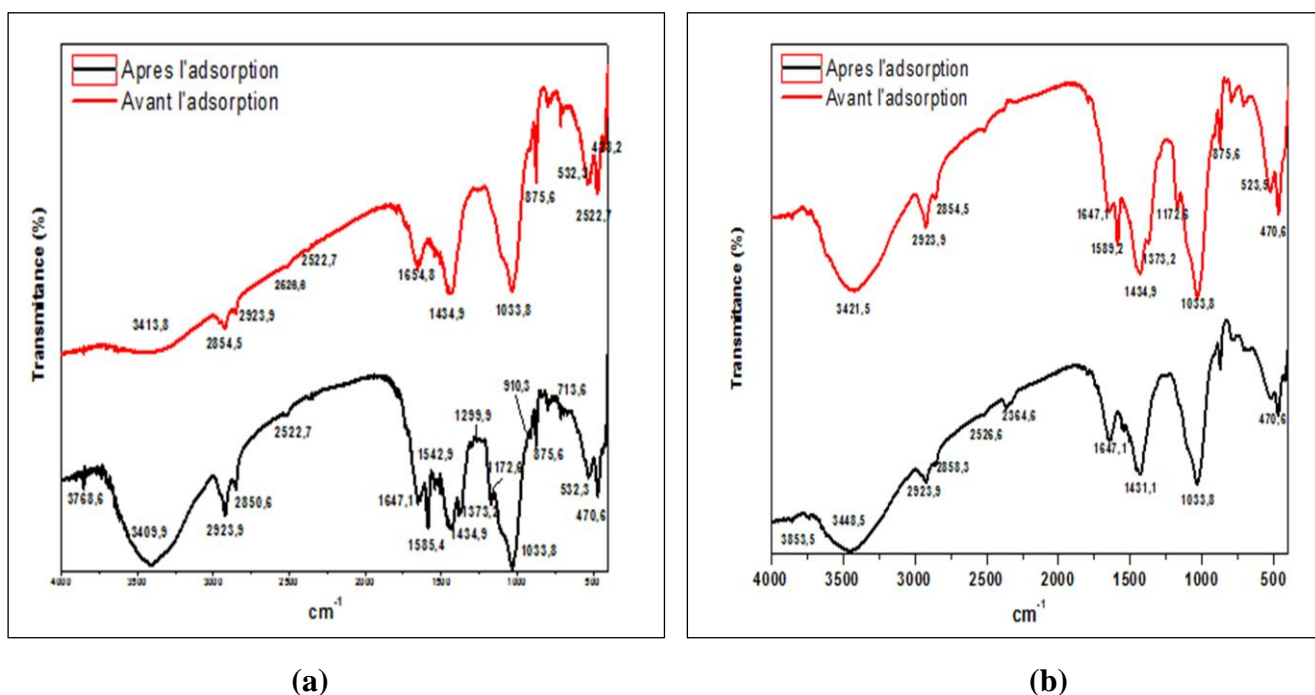
### **et discussion**

## II. 1. Caractérisation de l'adsorbant :

### II.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IFTR a été utilisée pour étudier les caractéristiques chimiques des biosorbants [22]. L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type SHIMADZU (FTIR-8400S) utilisant la technique de pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400- 4000 $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres IFTR des boues traitées par HCl et NaOH à concentration 1N avant et après la biosorption du VG sont présentés sur la figure II-1. Le choix d'identification de ces derniers est basé selon les résultats expérimentaux obtenus. Les spectres obtenus mettent en évidence d'une bande large située à 3421,5  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison O-H. La bande située vers 1654,8  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable à un groupement carboxylique ionique  $-\text{COO}^-$ . Un crochet moins intense à 1434,9  $\text{cm}^{-1}$  révèle la présence du radical  $\text{CO}_3^{2-}$ , provenant de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). La forte bande située à 1033,8  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison Si-O. Les pics situés entre 910,3 et 713,6  $\text{cm}^{-1}$  sont les moins intenses, caractéristiques aussi des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les doublets bien marqués situés à 532,3  $\text{cm}^{-1}$  et 470,6  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la déformation angulaire de O-Si-O.



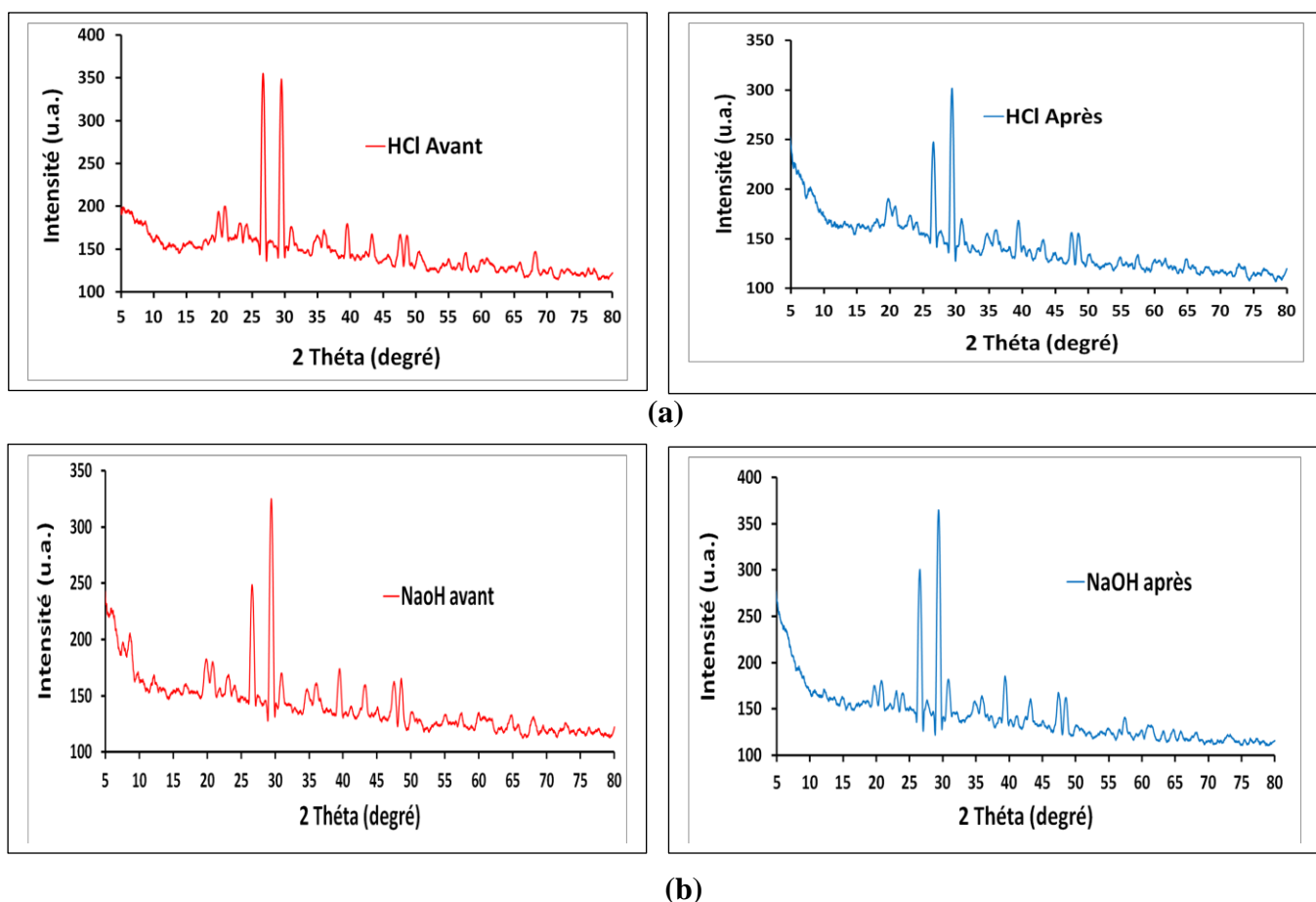
**Figure II-1:** Spectres IFTR des boues traitées (a) par HCl et (b) par NaOH a concentration 1N, avant et après l'adsorption du VG.

### II.1.2. La diffraction des rayons X (DRX) :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Si l'analyse élémentaire permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques constitutifs d'un matériau, la Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau [22]. L'analyse des matériaux par cette technique (DRX) a été réalisée au laboratoire de Synthèse et de Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, par l'utilisation d'un appareil de type RIGAKU (MiniFlex 600).

Les spectres des boues traitées par HCl et NaOH à concentration 1N avant et après la biosorption du VG, obtenus par DRX sont présentés sur la figure II-2.

Les diffractogrammes des boues montrent la coexistence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline composée essentiellement de minéraux. Les espèces cristallines que nous avons identifiées dans tous les échantillons sont principalement la calcite de formule ( $\text{CaCO}_3$ ) dont les pics sont positionnés à  $2\theta = 22,8^\circ, 29,4^\circ, 35,9^\circ$  et  $39,4^\circ$  ; quartz ( $\text{SiO}_2$ ) avec les pics à  $2\theta = 20,6^\circ, 26,6^\circ, 30,7^\circ$  et  $49,5^\circ$ . Quelques argiles sont aussi présentes avec des quantités relativement minimales telle que l'*illite* ( $2\theta = 19,8^\circ$ ) et l'*albite* ( $2\theta = 27,7^\circ$ ).



**Figure II-2:** Spectres DRX des boues traitées (a) par HCl et (b) par NaOH à concentration 1N, avant et après l'adsorption du VG.

## II.2. Fixation de la longueur d'onde spécifique :

L'évolution de la densité optique de la longueur d'onde est présentée dans la figure II-3. Le choix de la longueur d'onde a été effectué suite à un balayage entre 450 nm et 620 nm, le balayage a montré que l'absorbance maximale se situe à 580 nm.

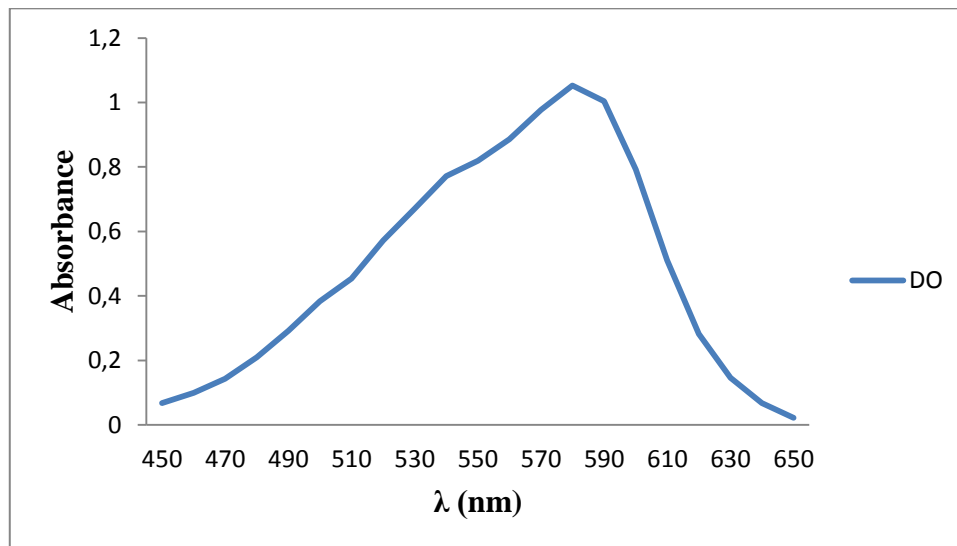


Figure II-3 : L'évolution de l'absorbance de VG en fonction de la longueur d'onde.

## II. 3. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage montrant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du VG est représentée dans la figure II-4.

La courbe a été obtenue en employant des solutions du VG de concentration entre 1 et 10 mg/l. Les valeurs obtenues montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du VG avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.98$ .

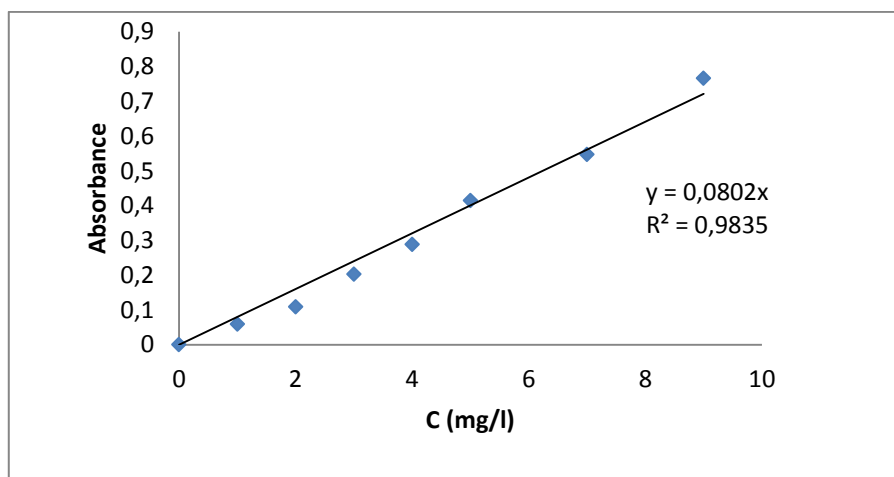


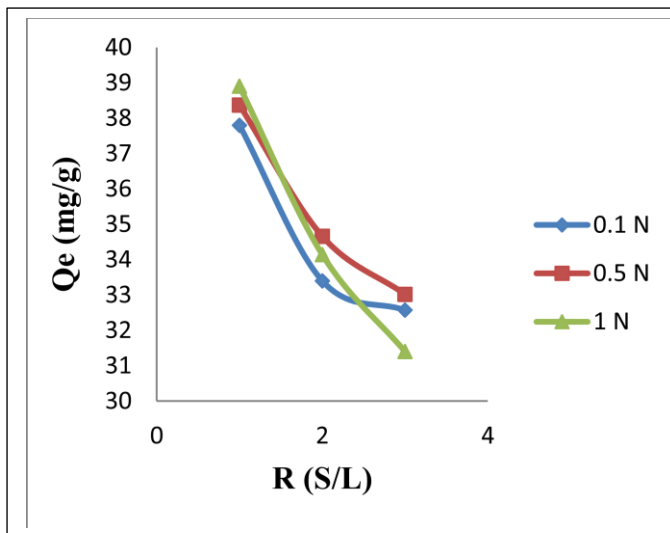
Figure II-4 : Courbe d'étalonnage du VG.

## II.4. Paramètres influençant l'adsorption :

### II.4.1. Le rapport solide/liquide :

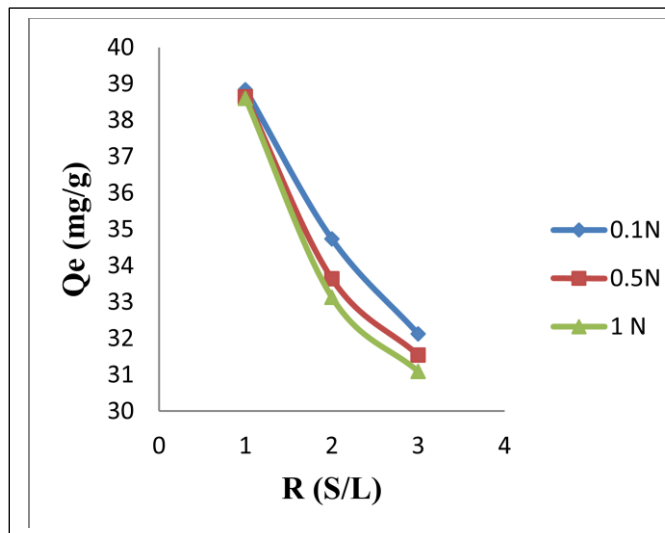
L'influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par les boues traitées à différentes concentrations par HCl (0.1N, 0.5N et 1N) et par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N) est présentée respectivement dans les figures II-5 et II-6.

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans un intervalle de 20 à 60 mg de chaque boue traitée.



**Figure II-5 :** Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N).

**Conditions :** V=20ml, C= 40mg/l, T =25°C



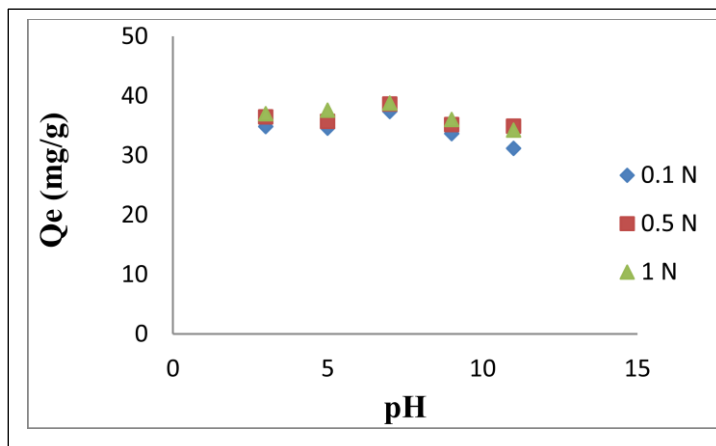
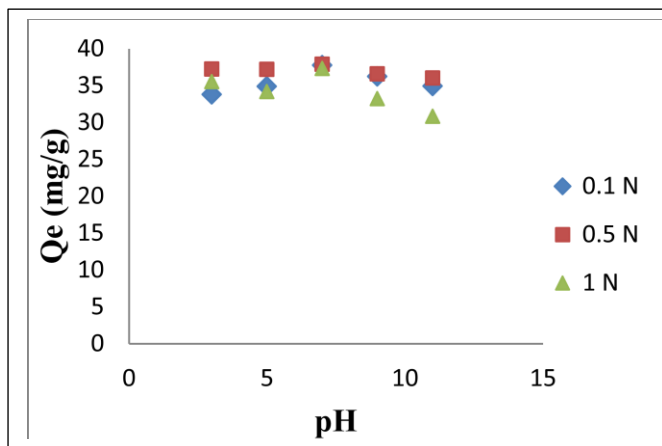
**Figure II-6 :** Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N).

**Conditions :** V=20ml, C= 40mg/l, T =25°C

D'après les résultats consignés dans la figure II-5 et II-6. On remarque, une diminution de la quantité adsorbée du VG à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration du solide/liquide augmente et cela pour l'ensemble des échantillons de la boue traitée. La meilleure quantité adsorbée est remarquée pour un rapport solide/liquide égal à 1, ce qui correspond à une masse optimale égale à 0.02g. Les quantités du colorant fixé doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption [24]. L'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de la boue. La réduction de la capacité d'adsorption peut être due à l'agrégation de particules, résultant d'une masse élevée d'adsorbant [25]. Une telle agrégation conduirait à une diminution des sites actifs totaux sur la surface de l'adsorbant et conduirait aussi à une augmentation de la longueur du trajet de diffusion [25].

II. 4. 2. L'effet de pH :

Le pH initial est un paramètre important qui doit être prise en considération pendant une étude d'adsorption [25], l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption du VG par les boues traitées a été analysé sur une gamme de pH allant de 3 jusqu'au 11.



**Figure II-7 :** L'effet de pH sur l'adsorption de VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N, 1N).

Conditions : V=20ml, C =40mg/l, R (S/L)=1, T = 25°C.

**Figure II-8 :** L'effet de pH sur l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N, 1N).

Conditions : V=20ml, C =40mg/l, R (S/L)=1, T = 25°C.

Les figures ci-dessus ont montrées que la quantité maximale adsorbée du VG se produit à un pH égal à 7 (pH optimum) avec tous les échantillons des boues traitées, le tableau suivant s'exprime ces valeurs.

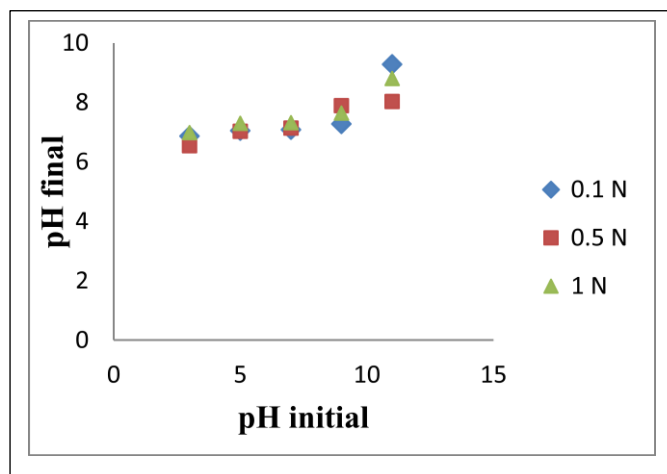
**Tableau 3 :** La quantité maximal adsorbée du VG à pH égal à 7.

	Les boues traitées par HCl			Les boues traitées par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	01N
Qe (mg/g)	37.72	37.88	37.30	37.38	38.62	38.79



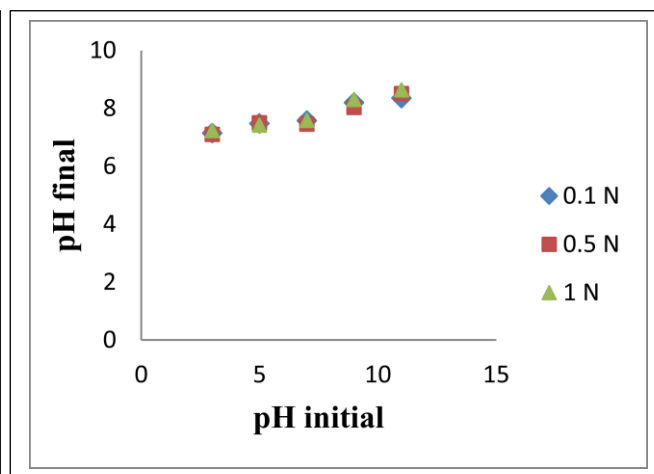
### II.4.3. Variation du pH final en fonction du pH initial :

Les absorbances lus après la centrifugation ont permis le calcul des quantités adsorbés du VG à chaque pH testé pour tous les échantillons, la figure ci-dessous mettre en évidence l'évolution du pH final en fonction du pH initial.



**Figure II-9 :** Variation du pH durant l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N).

**Conditions :** V=20ml, C =40mg/l, R (S/L)=1, T = 25°C.



**Figure II-10 :** Variation du pH durant l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N).

**Conditions :** V=20ml, C =40mg/l, R (S/L)=1, T = 25°C.

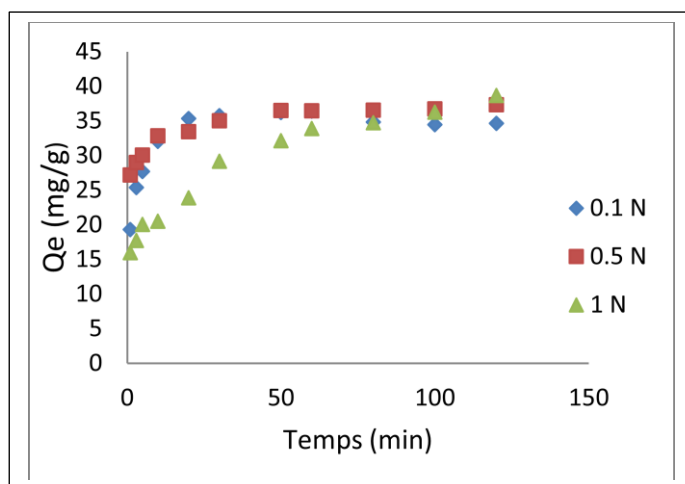
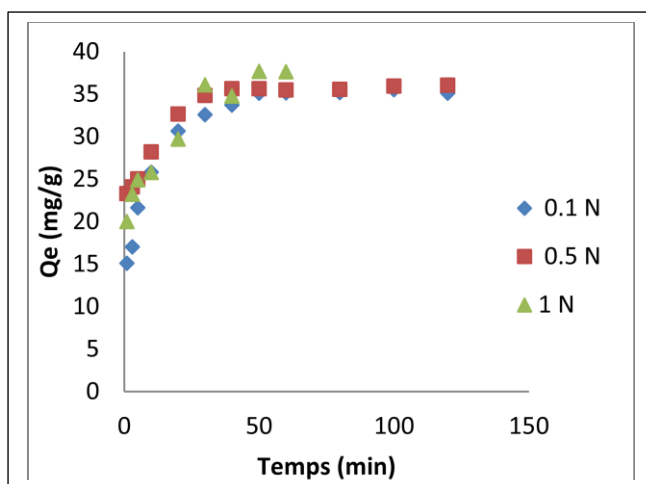
Les résultats illustrés sur les figures II-9 et II-10 ont révélés une augmentation du pH de toutes les solutions du VG vers les valeurs légèrement neutre quel que soit le pH initial testé (3, 5, 7, 9 et 11). Toutes les solutions du VG deviennent légèrement basique après l'ajout des boues ce qui a négligé l'effet de ce paramètre lors de cette étude.

L'augmentation de pH peut être expliquée par la fixation des protons par la boue. Les biosorbants peuvent exprimer un effet tampon en modifiant le pH du milieu à l'occasion des échanges protoniques entre la solution et le biosorbant [16].

### II.4.4. Temps de contact :

Après la détermination de rapport solide/liquide et l'effet de pH et sous les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudiés le temps de contact qui est l'un des facteurs les plus importants à contrôler.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité du colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe  $Q_e=f(C_e)$ , ils sont représentés dans la figure II-11 et II-12.



**Figure II-11 :** L’effet de temps de contact sur l’adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N).

**Figure II-12 :** L’effet de temps de contact sur l’adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N).

**Conditions :** V=20ml, C =40mg/l, R (S/L)=1, T = 25°C, pH=7.

**Conditions :** V=20ml, C =40mg/l, R (S/L)=1, T = 25°C, pH=7.

Les figures II-11 et II-12 représentant l’évolution de la quantité adsorbée du VG par les boues traitées en fonction de temps de contact montrent que les quantités adsorbées du VG sur le matériau adsorbant « la boue » à l’équilibre varient dans l’ordre suivant :

- Pour la boue traitée par HCl :  $Q_e (0.1N) < Q_e (0.5N) < Q_e (1N)$ .
- Pour la boue traité par NaOH :  $Q_e (0.1N) < Q_e (0.5N) < Q_e (1N)$ .

Si on faire une comparaison entre la quantité adsorbée à l’équilibre pour la boue traitée par HCl et par NaOH, on trouve que :  $Q_e (1N HCl) < Q_e (1N NaOH)$ .

Les quantités adsorbées à l’équilibre sont s’exprimés dans le tableau suivant.

**Tableau 4 :** Les quantités adsorbées du VG à l’équilibre par les boues traitées.

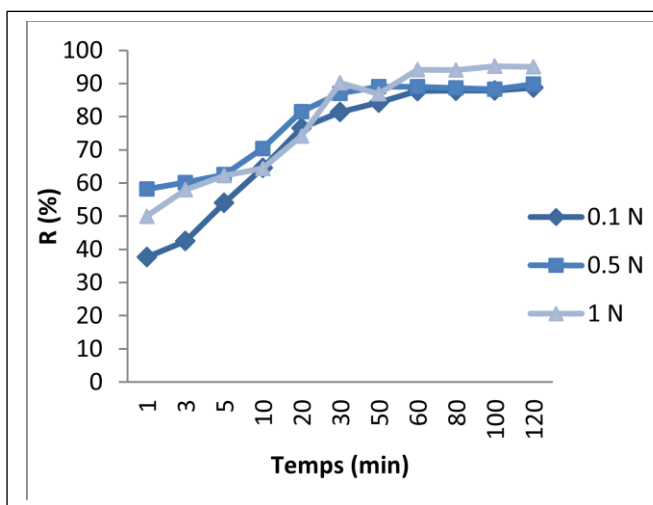
	Boue traitée par HCl			Boue traitée par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	1N
<b>Qe (mg/g)</b>	35.51	35.92	38.24	36.36	37.3	38.66

L’analyse des courbes montre que l’adsorption se fait selon deux étapes : une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente [28].

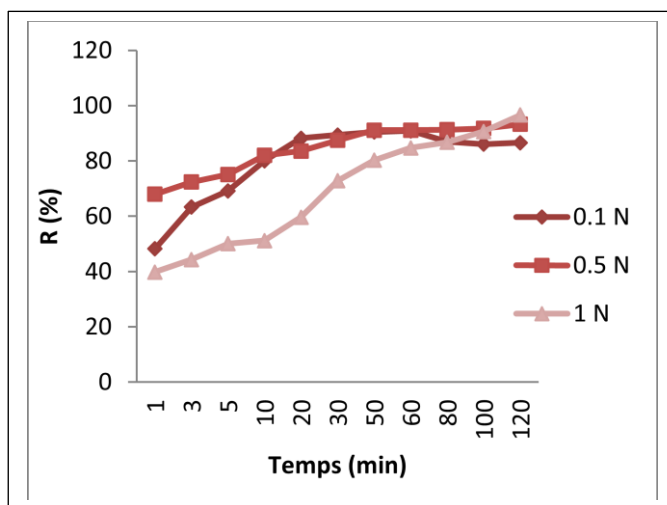
Une augmentation rapide de la capacité d'adsorption du VG à lieu en quelques minutes (~10 minutes), elle est due à l'adsorption du colorant a la surface des particules de l'adsorbant [24]. On observe ainsi une seconde phase plus lente qui peut durer de 20 à 40 minutes. Dans la seconde étape l'occupation des sites profonds nécessite une diffusion de l'adsorbat au sein des micropores de l'adsorbant [27].

**II.4.4.1 Rendement d'élimination du VG :**

La cinétique de la biosorption représentant le taux d'élimination du biosororbat contrôlé par le temps.



**Figure II-13 :** Rendement d'élimination du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N et 1N).



**Figure II-14 :** Rendement d'élimination du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N et 1N).

Le rendement d'élimination du VG par les boues traitées est représenté par la figure II-13 et II-14, les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination du colorant varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 30 minutes. En effet la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est exprimée dans le tableau 5 pour chaque boue traitée.

**Tableau 5 :** les valeurs maximales d'élimination du VG par les boues traitées.

	Boue traitée par HCl			Boue traitée par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	1N
<b>R (%)</b>	87,82	89,80	95,22	90,90	93,25	96,65

En analysant ces résultats, nous remarquons que le taux d'élimination du VG par les boues traitées par NaOH est supérieur à celle qui est traitée par HCl, cela peut indiquer que les interactions mises en jeu entre le VG et les boues traitées par NaOH sont fortes que dans le cas des boues traitées par HCl.

## II.5. Etude cinétique d'adsorption :

L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de temps de contact sur sa rétention [27].

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption, ces modèles ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales [28]. Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du VG par les boues traitées: le pseudo-premier-ordre (PPO) et le pseudo-second-ordre (PSO).

### II.5.1. Modèle de pseudo-premier-ordre (PPO)

L'expression de pseudo premier ordre est donnée par Lagergren [22] :

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t)$$

Ou :

$k_1$  : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du VG par les boues traitées en ( $\text{min}^{-1}$ ).

$Q_e$  : quantité du VG adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

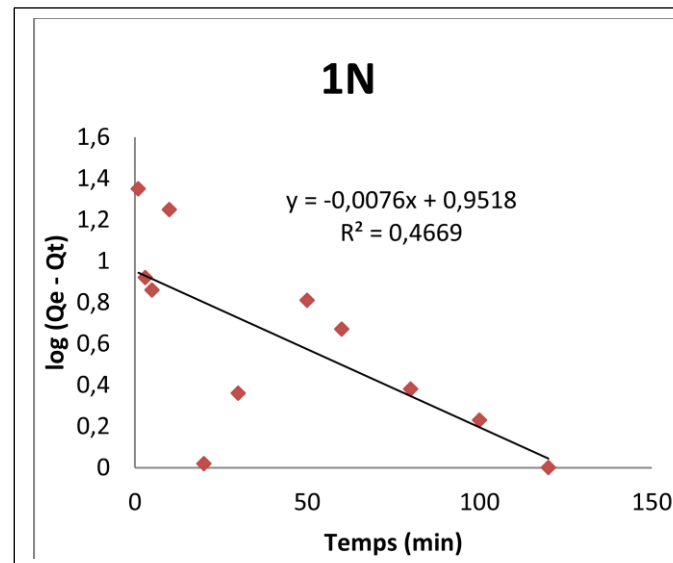
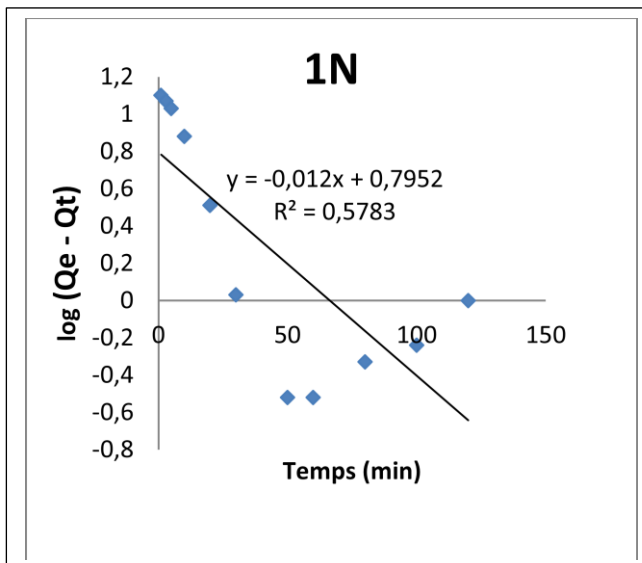
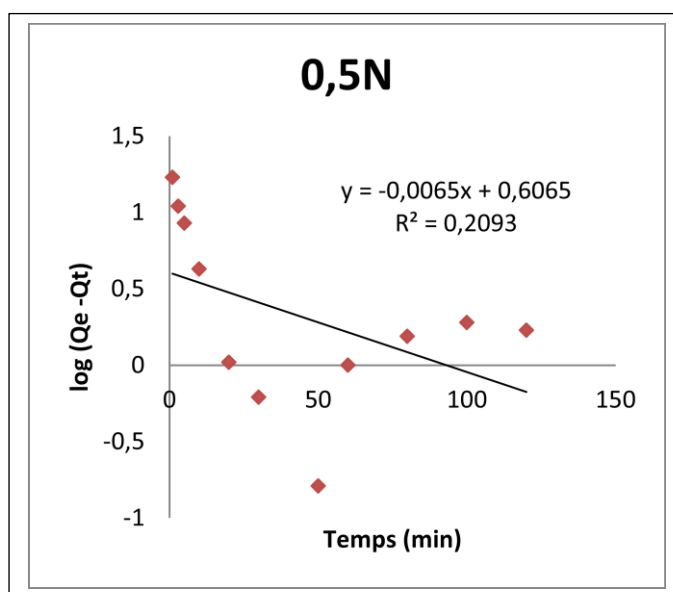
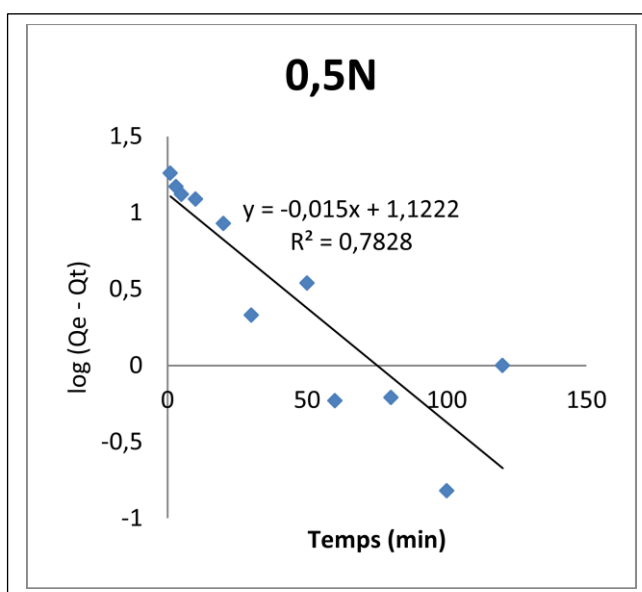
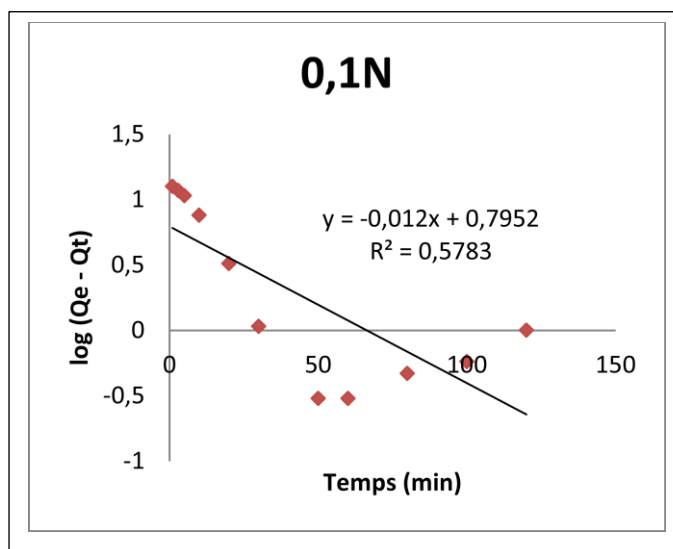
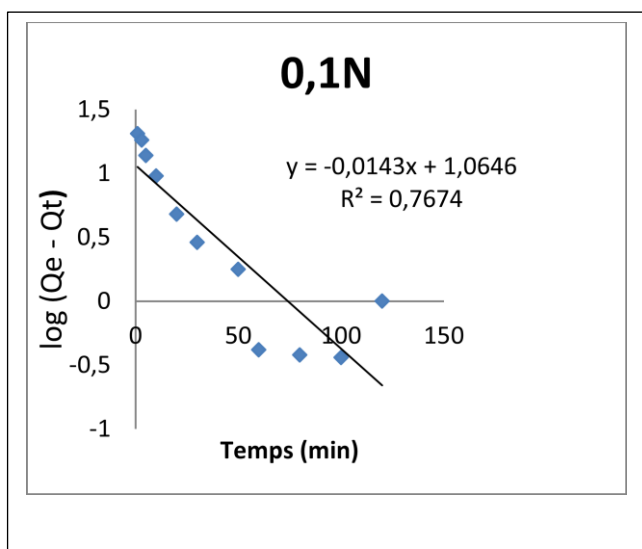
$Q_t$  : quantité du VG adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [08].

Les constantes du pseudo-premier-ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé log (Qe-Qt) en fonction du temps (figures II-15 et II-16).

L'application et les paramètres de ce modèle sont illustrés dans le tableau 6.



**Figure II-15 :** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl.

**Figure II-16:** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH.

**Tableau 6 :** Constantes cinétiques du model pseudo premier ordre du VG.

Les boues traitées	équations	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_{e_{\text{exp}}}$ ( $\text{mg/g}$ )	$Q_{e_{\text{cal}}}$ ( $\text{mg/g}$ )	$R^2$	ERM%
0.1N HCl	$y = -0,0143x + 1,0646$	0,032	35,51	11,60	0,76	80.02
0.5N HCl	$y = -0,012x + 0,7952$	0,027	35,92	6,24	0,57	67.09
1N HCl	$y = -0,015x + 1,1222$	0,034	38,24	13,24	0,78	79.01
0.1N NaOH	$y = -0,0065x + 0,6065$	0,014	36,36	4,04	0,20	76.05
0.5N NaOH	$y = 0,0098 x + 0,7815$	0,022	37,3	6,04	0,77	58.94
1N NaOH	$y = -0.0076x + 0.9518$	0.017	38.66	8.94	0.46	71.08

Les valeurs de  $R^2$  ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0.20 et 0.78. Le calcul de  $Q_e$  pour les différentes boues montre que les quantités adsorbées de colorant sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du VG n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation de pseudo premier ordre, donnée par Lagergren.

### II.5.2. Modèle du pseudo second-ordre (PSO) :

Le modèle pseudo second ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle aux nombres de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est donné par l'expression suivante [29]:

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Où ;  $k_2$ : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du VG par les boues en ( $\text{g/mg/min}$ ).

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre en ( $\text{mg/g}$ ).

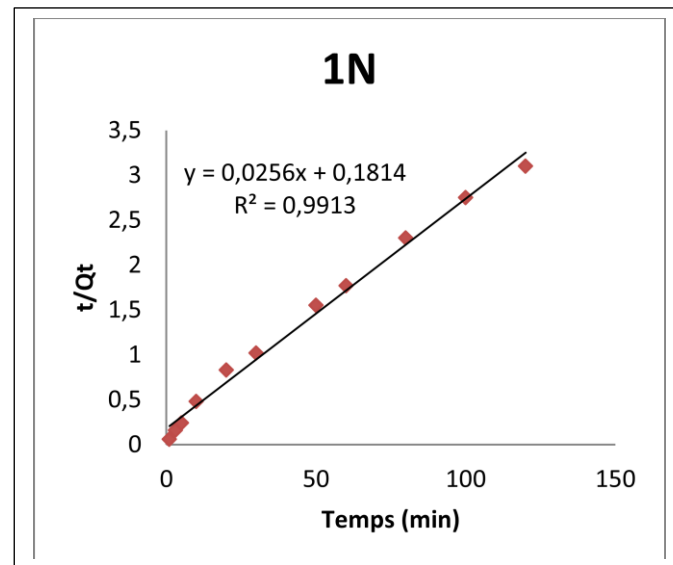
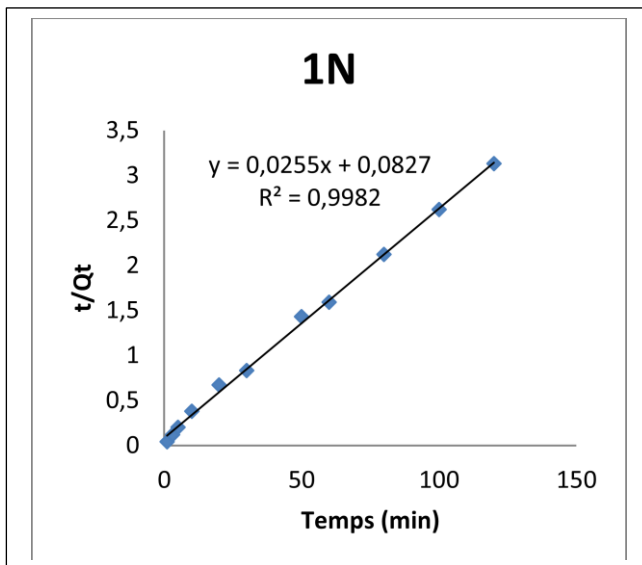
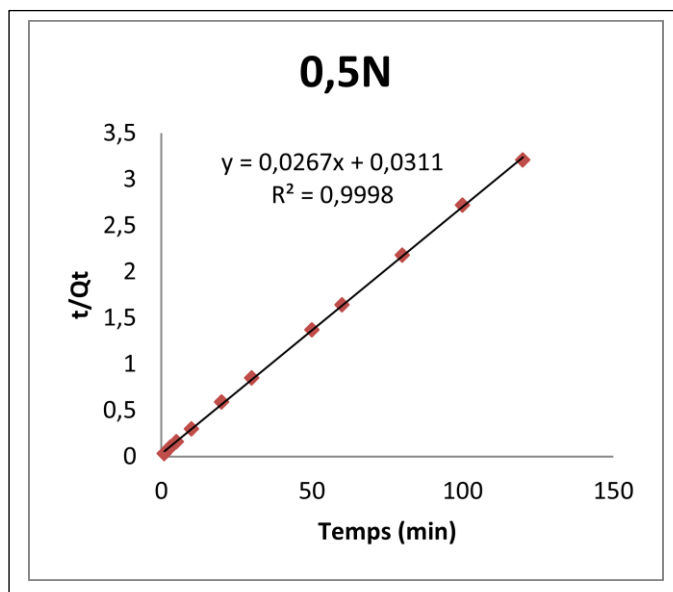
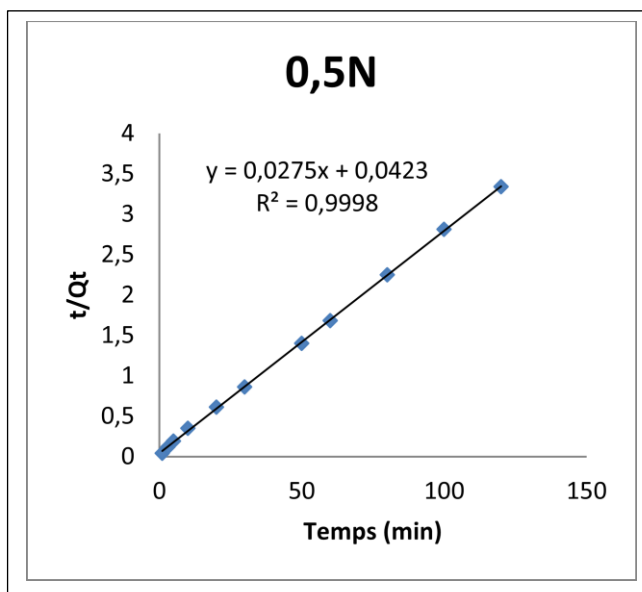
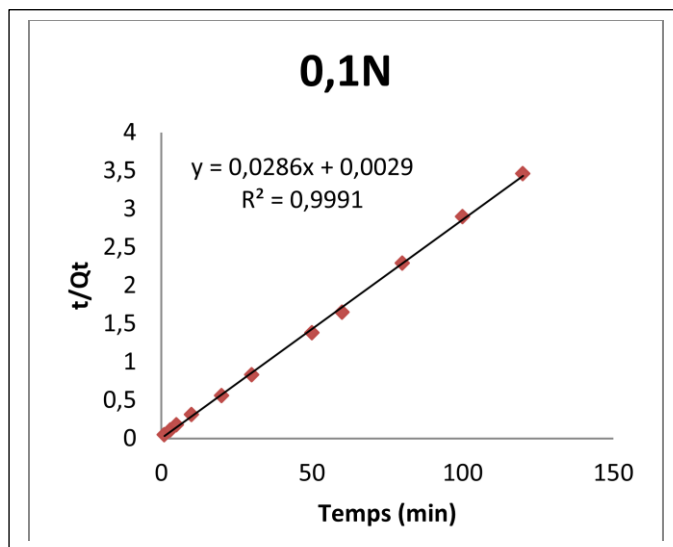
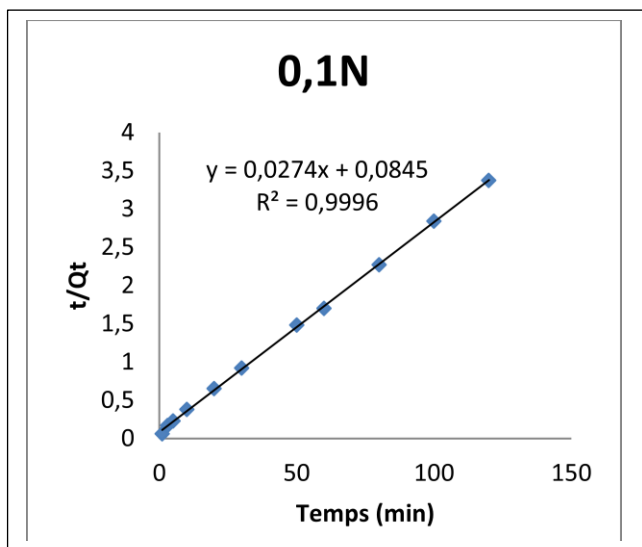
$Q_t$ : quantité adsorbée au temps  $t$  en ( $\text{mg/g}$ ).

$t$ : temps de contact en ( $\text{min}$ ).

$Q_e$  et  $K_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ .

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e$$

Les figures II-17 et II-18 illustrent les résultats de l'application du modèle cinétique du pseudo- second ordre relatifs à l'adsorption du VG par les boues traitées. Les valeurs calculées des quantités adsorbées  $Q_e$ , les constantes de pseudo-second ordre  $K_2$  et les coefficients de régression  $R^2$  sont donnés sur le tableau 7.



**Figure II-17 :** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l’adsorption du VG par les boues traitées par HCl.

**Figure II-18 :** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l’adsorption du VG par les boues traitées par NaOH.

**Tableau 7** : Constantes cinétiques du model pseudo second ordre du VG.

Les boues traitées	équations	$K_2$ ( $\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	ERM%
0.1N HCl	$y = 0,0274x + 0,0845$	0,0088	36,49	0,99	0.05
0.5N HCl	$y = 0,0275x + 0,0423$	0,017	36,36	0,99	0,012
1N HCl	$y = 0,0275x + 0,0827$	0,007	39,21	0,99	0,35
0.1N NaOH	$y = 0,0286x + 0,0029$	0,028	34,96	0,99	0.045
0.5N NaOH	$y = 0,0267x + 0,0311$	0,020	37,45	0,99	0.182
1N NaOH	$y = 0.0256x + 0.1814$	0.003	39.06	0.99	0.031

Ces résultats montrent une variation linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . Au vu de ces résultats, il apparait que les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle de pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre  $Q_e$  sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit bien le modèle de pseudo-second ordre.

## II.6. Processus de diffusion :

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces inter-particulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intra-particulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs du colorant [30].

Les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

### II.6.1. Processus de diffusion externe :

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression [30] :

$$-dC_t/dt = k(a/V)(C_t - C_e)$$

Ou :

$C_e$  : concentration à l'équilibre du soluté en solution;

$a$  : aire de l'interface solide/liquide;

$V$  : volume de solution.



La forme intégrée est :

$$\log \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k \left( \frac{a}{V} \right) \cdot t = k' \cdot t$$

Le tracé de  $\log [(C_0 - C_e)/(C_t - C_e)]$  en fonction du temps de réaction (t) devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

Les figures II-19 et II-20 présentent respectivement les tracés de ce modèle pour l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl et par les boues traitées par NaOH.

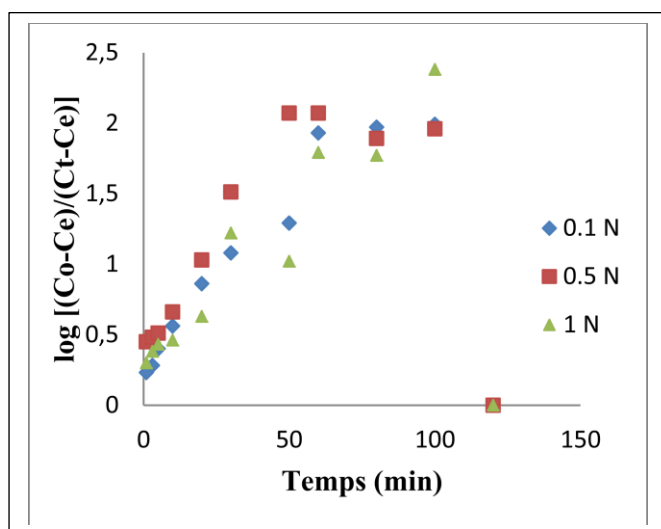


Figure II-19 : Application du model de diffusion externe pour l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N, 1N).

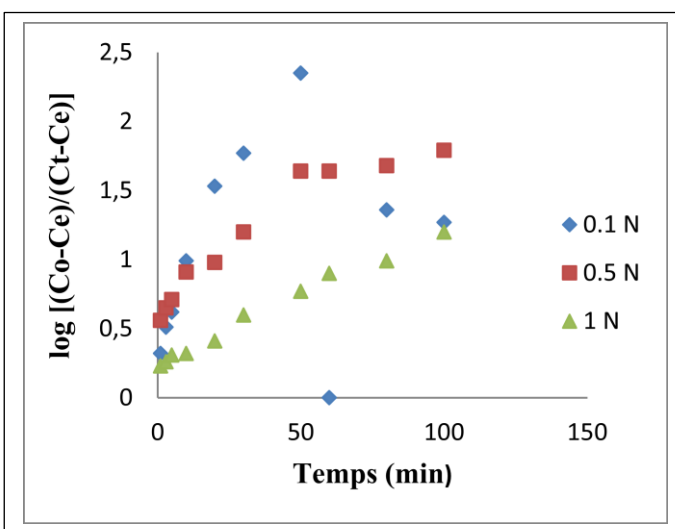


Figure II-20 : Application du model de diffusion externe pour l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N, 1N).

Tableau 8 : Constantes cinétiques du model de diffusion externe pour l'adsorption du VG.

Les boues traitées	équations	k'	R <sup>2</sup>
0.1N HCl	y = 0.0077x + 0.6288	0.0077	0.18
0.5N HCl	y = 0.0058 + 0.8944	0.0058	0.09
1N HCl	y = 0,0082x + 0,5864	0.0082	0.20
0.1N NaOH	y = 0,0035x + 0,9132	0.0035	0.04
0.5N NaOH	y = 0,003x + 0,9384	0.003	0.04
1N NaOH	y = 0.0036x + 0.388	0.0036	0.16

D'après ces résultats, on remarque que les valeurs de la constante de diffusion externe k', ainsi que celles de R<sup>2</sup>, ne reflètent pas une bonne corrélation. A partir des figures II-19 et II-20, il est facile de constater que la diffusion externe du colorant entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption; les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle (les valeurs de R<sup>2</sup> sont très faibles).

**II.6.2. Processus de diffusion intra-particulaire :**

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. Selon Webber et Morris [31], l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par l'équation [32] :

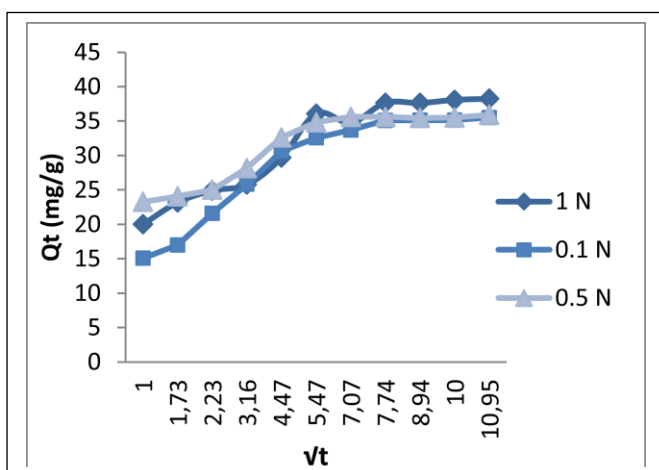
$$Q_t = K_{id} * t^{1/2} + C$$

Où :

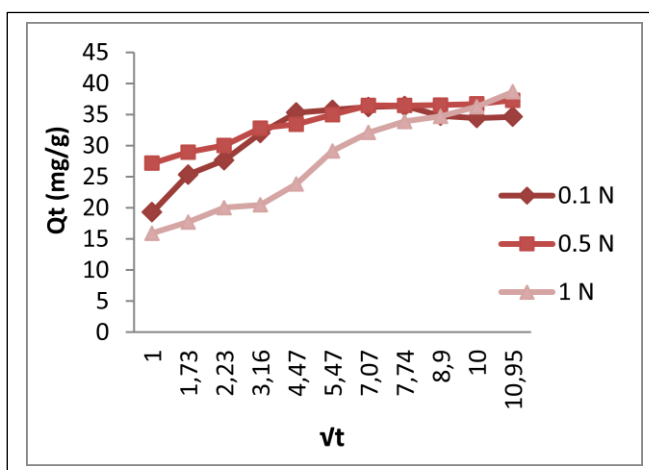
$K_{id}$  : Constante de diffusion intra-particulaire.

C : L'épaisseur de la couche limite.

Les tracés de  $Q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  illustrés sur les figures II-21 et II-22 pour chaque boue traitée). Les valeurs de la constante de diffusion externe  $K_{id}$ , ainsi que celle de  $R^2$  sont données sur le tableau 9.



**Figure II-21 :** Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl (0.1N, 0.5N, 1N).



**Figure II-22 :** Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH (0.1N, 0.5N, 1N).

**Tableau 9 :** Constantes cinétiques du model de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du VG.

Les boues traitées	équations	$K_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$Q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	C	ERM%
0.1N HCl	$y = 2,0195 x + 17,325$	2.01	35,51	0,99	17.32	1.021
0.5N HCl	$y = 1,3642 x + 23,684$	1.36	35,92	0,98	23.68	0.987
1N HCl	$y = 1,8774x + 20,784$	1.87	38,24	0,99	20.78	1.304
0.1N NaOH	$y = 1.1974x + 25.153$	1.19	36,36	0.97	25.15	0.894
0.5N NaOH	$y = 0.954x + 28.273$	0.95	37,30	0.97	28.27	2.351
1N NaOH	$y = 2.3263x + 14.265$	2.32	38.66	0.99	14.26	0.075

A partir de figure **II-21** et **II-22**, il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption du VG par les boues traitées, en particulier après les 30 minutes premiers.

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitant du mécanisme d'adsorption. Le tableau 8 présente les constantes de diffusion intraparticulaires ( $K_{id}$ ).

Le colorant VG est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

### **II.7. Isothermes d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants [33].

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al (1960) en quatre principales classes : la forme H, dite de « haute affinité », - la forme L, dite de « Langmuir », - la forme C, dite de « partition constante », - la forme S, dite « sigmoïdale ». Cette classification est basée sur la forme et sur la pente initiale de l'isotherme [34].

L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer des isothermes d'adsorption [28].

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du VG sur la quantité adsorbée (mg/g) par les boues, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10 - 200mg/l) à trois températures différentes (25, 45 et 55°C).

Les isothermes d'adsorption du VG à 25, 45 et 55°C par les boues traitées par HCl et celles par NaOH sont représentées respectivement sur les figures **II-23** et **II-24** en coordonnées quantités adsorbée par gramme d'adsorbant  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la quantité de colorants restante en solution à l'équilibre  $C_e$  (mg/l).

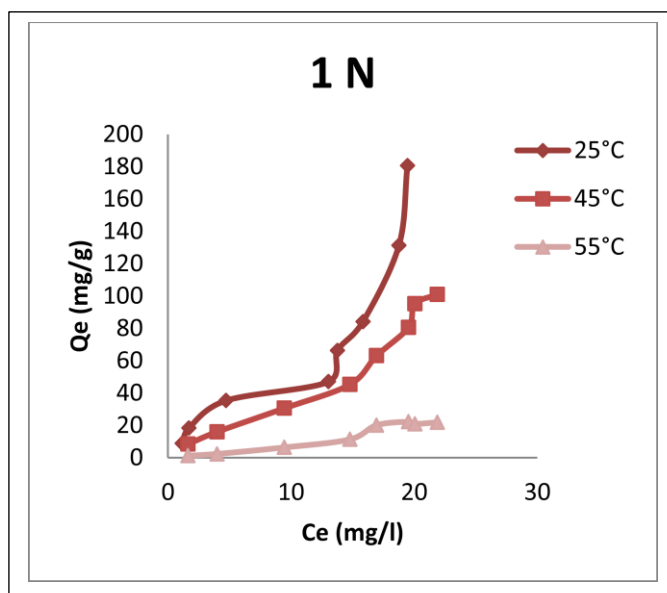
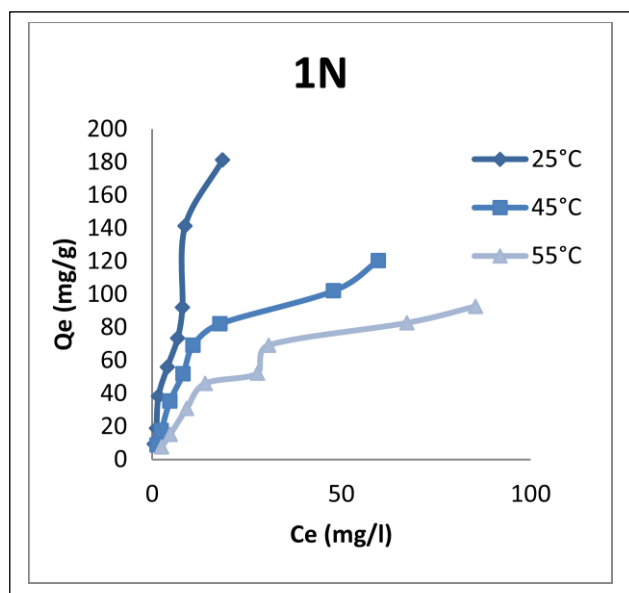
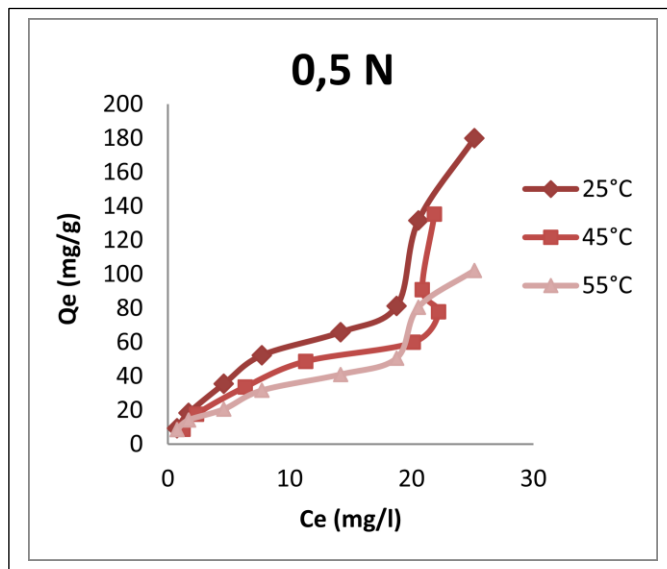
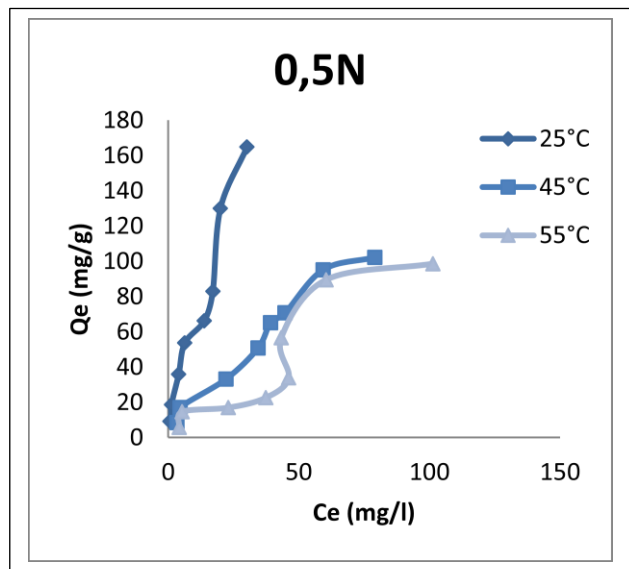
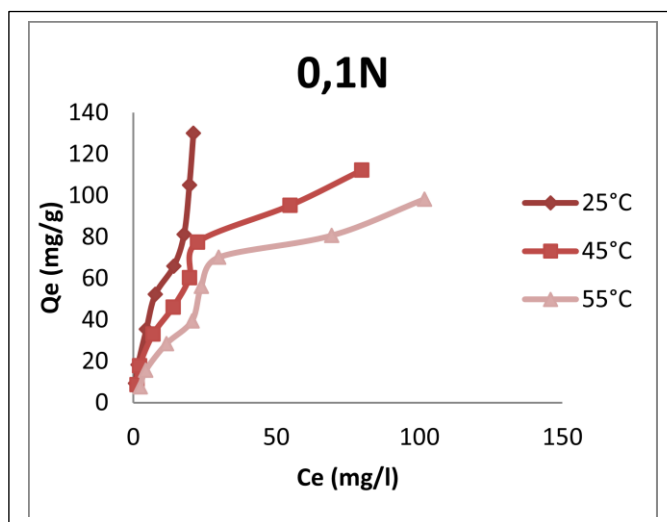
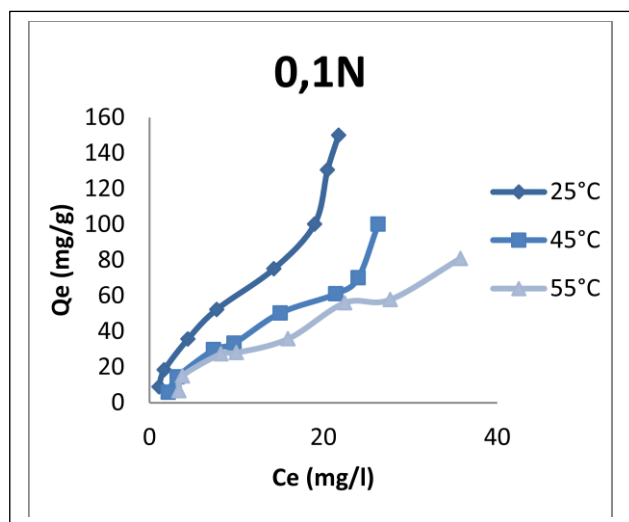


Figure II-23: Les Isothermes d'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 25, 45 et 55°C.

Figure II-24: Les Isothermes d'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 25, 45 et 55°C.

D'après les résultats consignés dans les figures « II-23 » et « II-24 », on remarque, une diminution de la quantité adsorbée du VG à l'équilibre au fur et à mesure que la température augmente.

Les isothermes d'adsorption du VG montrent une forme L (Langmuir) selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption du VG à l'équilibre à 25°C sont représentées au tableau 10.

**Tableau 10 :** Les valeurs maximales la capacité d'adsorption du VG à l'équilibre à 25°C.

	Boue traitée par HCl			Boue traitée par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	1N
<b>Qe (mg/g)</b>	178.25	179.2	181.36	181.09	181.21	191.1

## II.8. Modélisation des isothermes

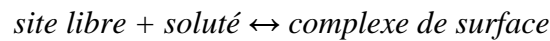
La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide ( $C_e$ ) et celle adsorbée sur le matériau ( $Q_e$ ) [35-36]. Elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs) ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques)[28]. Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Redlich-Peterson qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât.

### II.8.1. Modèle de Langmuir :

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [36]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $Q_{max}$  liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). En outre, tous les sites d'adsorption sont supposés :

- être identiques (possédant la même énergie) ;
- ne pouvant retenir chacun qu'une molécule ;
- avoir une énergie de liaison avec la molécule qui reste constante, quelle que soit la quantité adsorbée ;
- ne pas être spatialement limités par l'adsorption d'une autre molécule (pas d'interaction entre les molécules adsorbées) [36].

A partir de ces hypothèses, on considère la réaction suivante :



Les résultats des tests d'adsorption du colorant VG par les boues ont été traités par le modèle de Langmuir représenté par l'équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K.C_e}{1+k.C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{k.Q_m} * \frac{1}{C_e}$$

Ou :

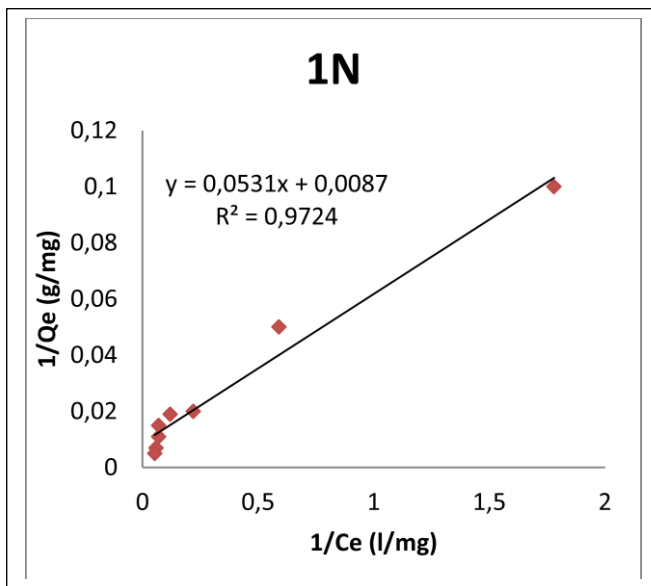
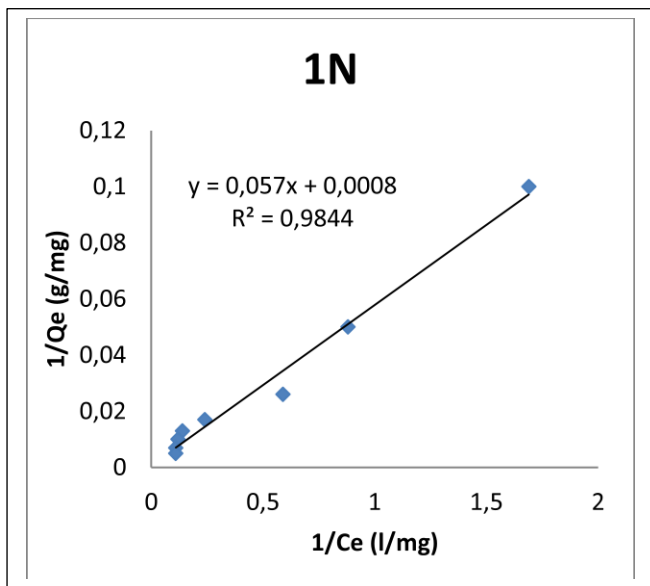
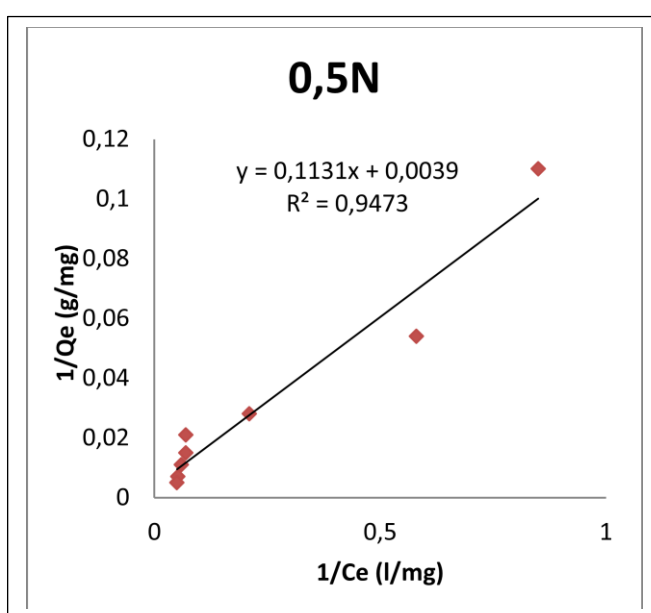
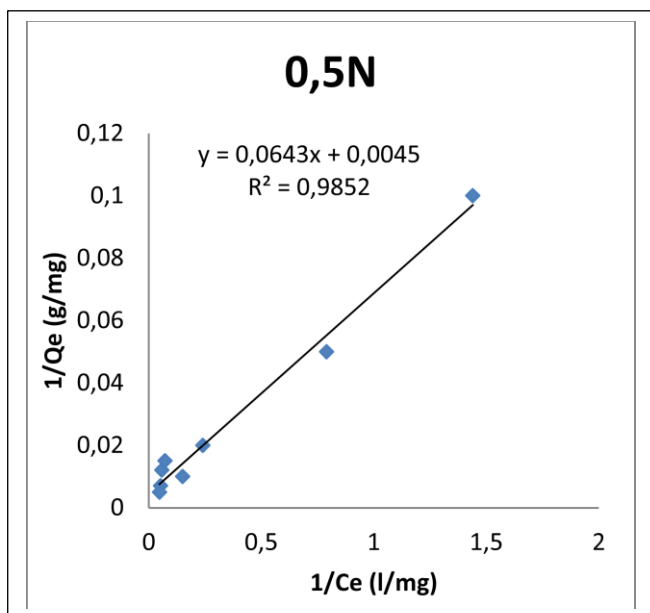
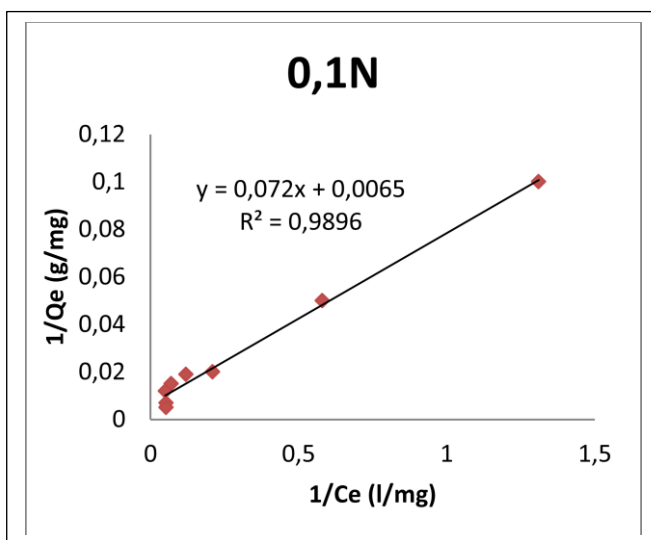
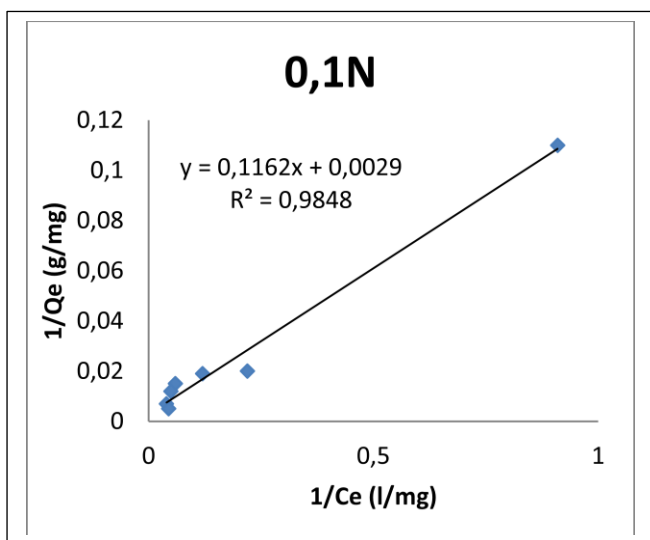
$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l) ;

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

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mg/g), pour former une monocouche complète sur la surface.

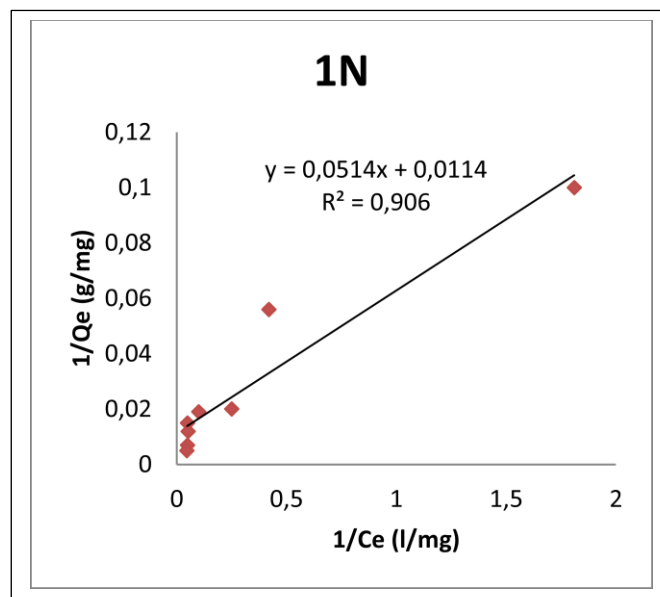
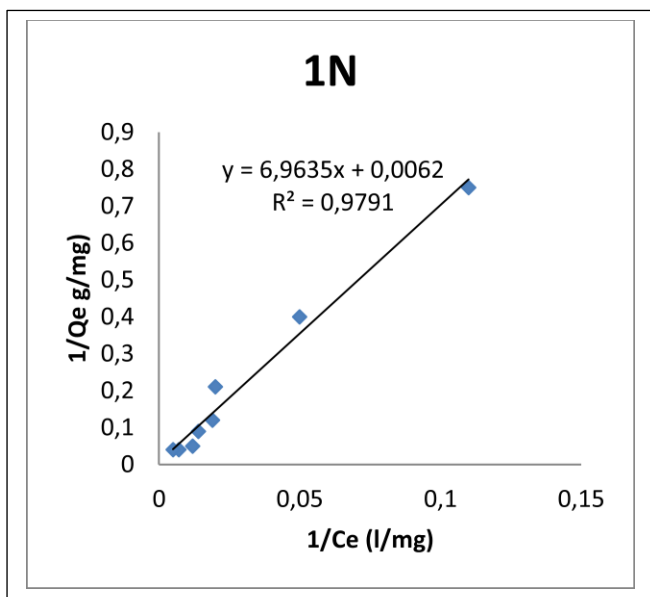
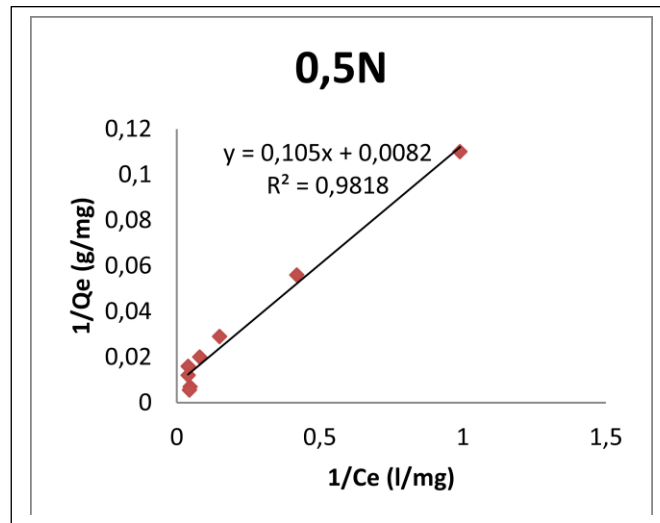
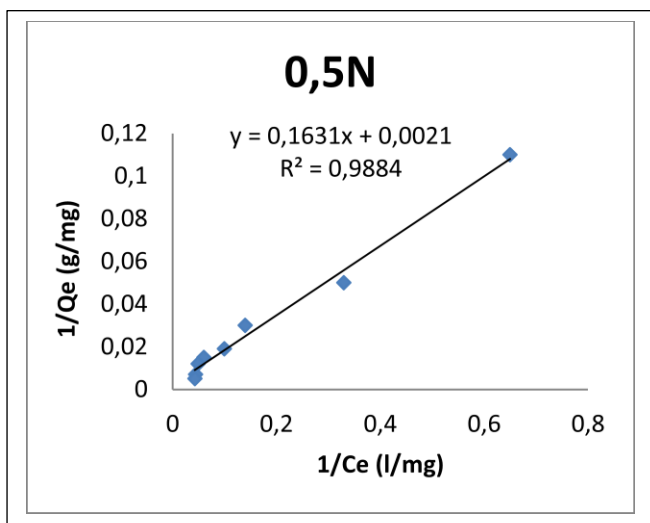
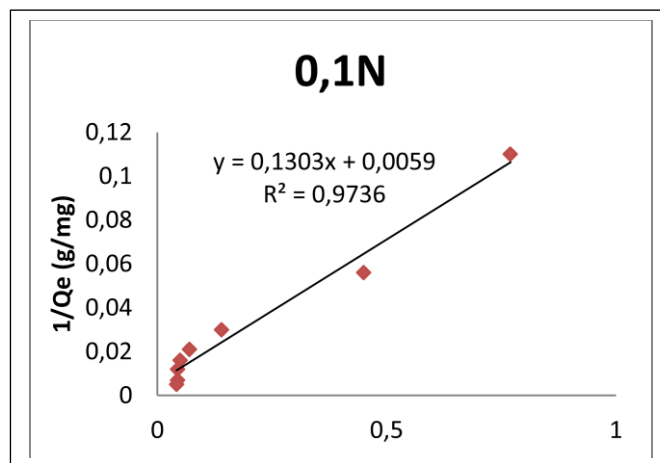
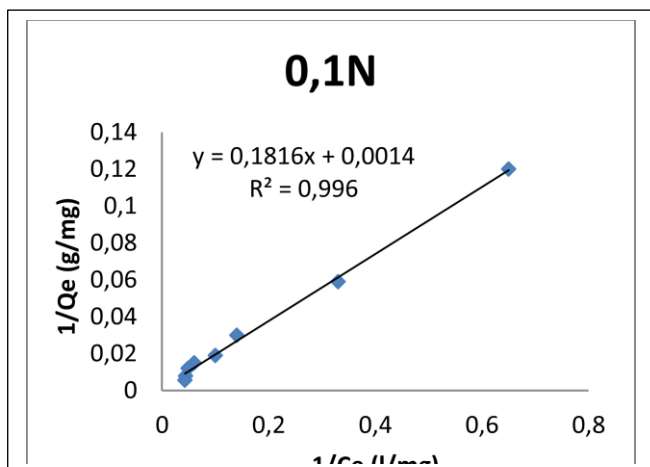
$k_L$  : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (l/mg), liés à l'affinité des sites de liaison et est donc liée à l'énergie d'adsorption.

L'application de ce modèle sur l'adsorption du VG par les boues est illustrée sur les figures **II-25, II-26** (à 25°C), **II-27, II-28** (à 45°C) et **II-29, II-30** (à 55°C). Le tableau 11 représente les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG.



**Figure II-25 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par HCl à 25°C.

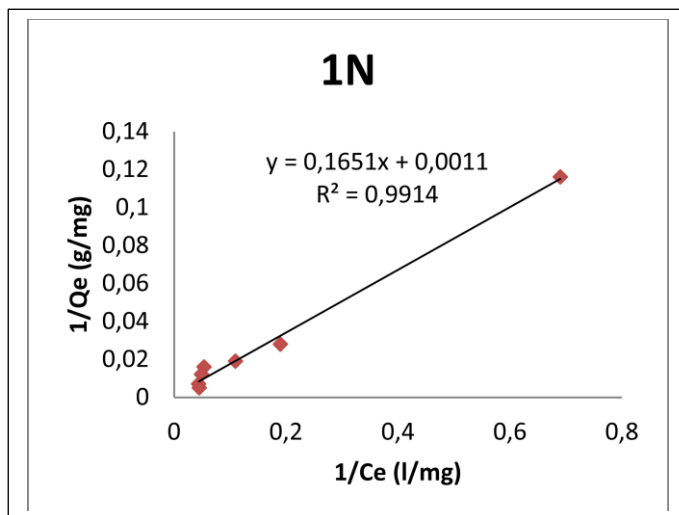
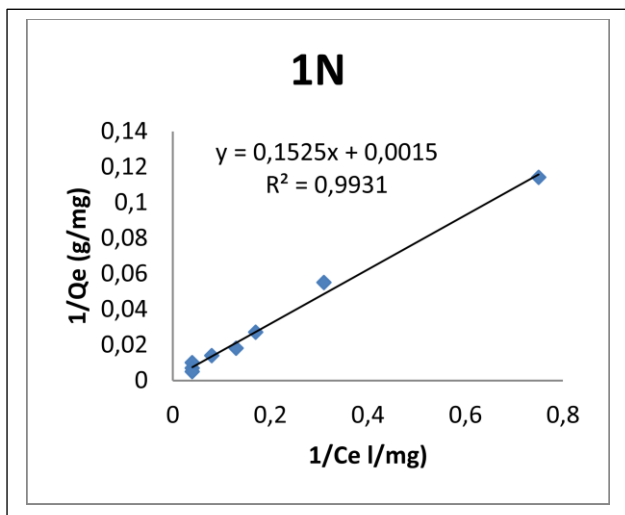
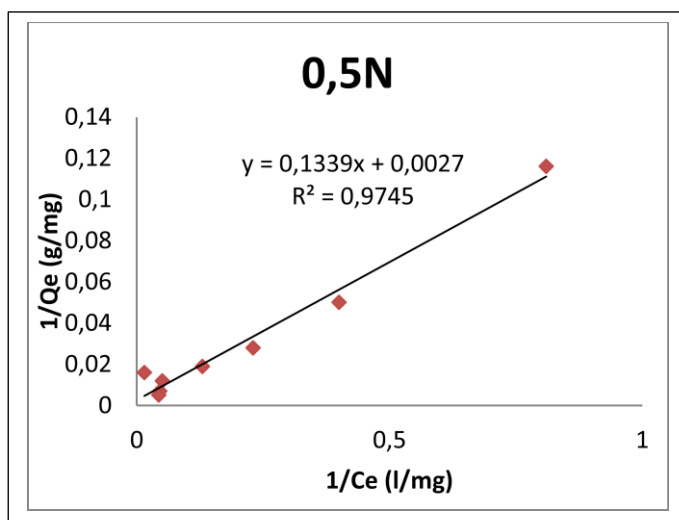
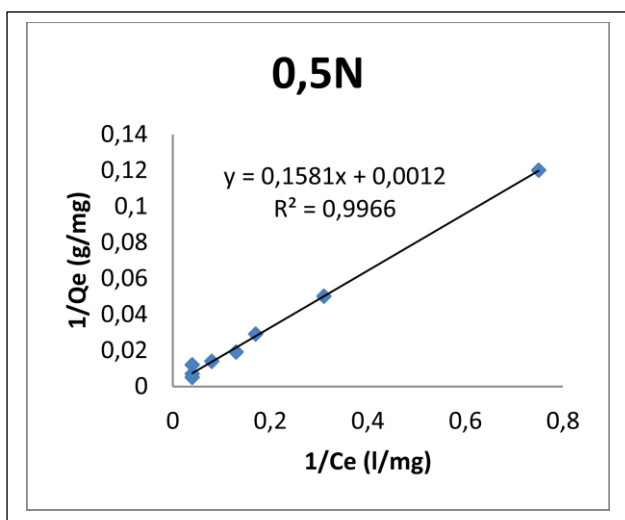
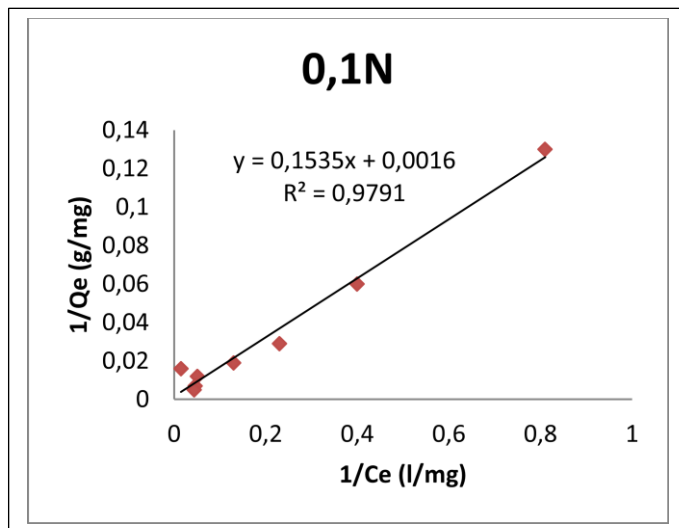
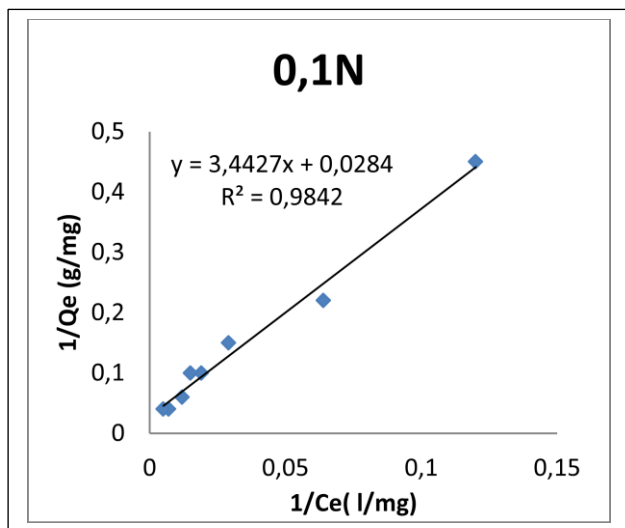
**Figure II-26 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par NaOH à 25°C.



**Figure II-27 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par HCl à 45°C.

**Figure II-28 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par NaOH à 45°C.





**Figure II-29 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par HCl à 55°C.

**Figure II-30 :** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG sur les boues traitées par NaOH à 55°C.

Tableau 11 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG.

Les boues traitées	T(°C)	équations	Qm (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	ERM%
0.1N HCl	25°C	y = 0,1162x + 0,0029	344,8	0.0249	0,98	0.235
	45°C	y = 0,1816x + 0,0014	214,2	0,025	0,99	1.241
	55°C	y = 3,4427x + 0.0284	135,12	0.0082	0,98	0.984
0.5N HCl	25°C	y = 0,0643x + 0,0045	222,2	0,0699	0,98	2.001
	45°C	y = 0,1613x + 0,0021	176,19	0,012	0,98	2.105
	55°C	y = 0.1581x + 0.0012	133.80	0.047	0,99	2.097
1N HCl	25°C	y = 0,057x + 0,0008	125	0,1403	0,98	1.904
	45°C	y = 0,9635x + 0,0062	161,29	0,006	0,97	2.301
	55°C	y = 0.1525x + 0.0015	166.66	0.037	0,99	1.405
0.1N NaOH	25°C	y = 0,072x + 0,0065	153,8	0,0903	0,98	1.068
	45°C	y = 0,1303x + 0,0059	169,49	0,045	0,97	1.238
	55°C	y = 0.1535x + 0.0016	225	0.028	0,97	1.906
0.5N NaOH	25°C	y = 0,1131x + 0,0039	256,4	0,0344	0,94	3.120
	45°C	y = 0,105x + 0,0082	121,95	0,078	0,98	1.608
	55°C	y = 0.1339x + 0.0027	370.37	0.020	0,97	2.350
1N NaOH	25°C	y = 0,0531x + 0.0087	114.94	0.1639	0,97	0.701
	45°C	y = 0,0514x + 0,0114	87,71	0,022	0,90	0.081
	55°C	y = 0.1651x + 0.011	190.90	0.031	0,99	1.039

Tableau 11 présente les valeurs des constantes de Langmuir à partir de l'utilisation de la droite de régression linéaire de ce modèle. En ajustant les points expérimentaux, et en se basant sur les valeurs du coefficient de régression ( $0,94 < R^2 < 0,98$ ), il apparaît que le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous [28] :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_1 \cdot C_0}$$

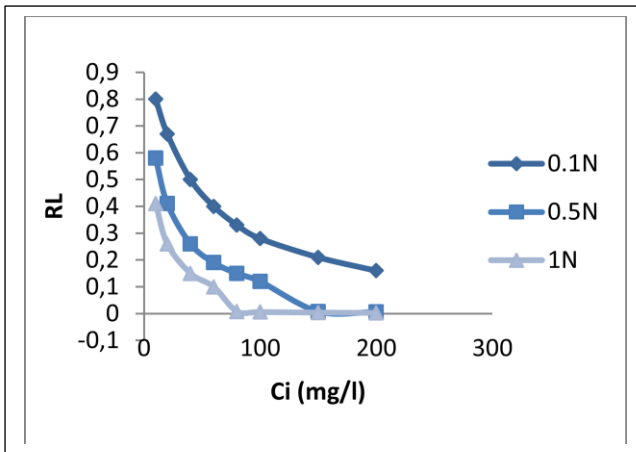
Où

$C_0$  est la concentration initiale de l'adsorbât (mg/l) ;

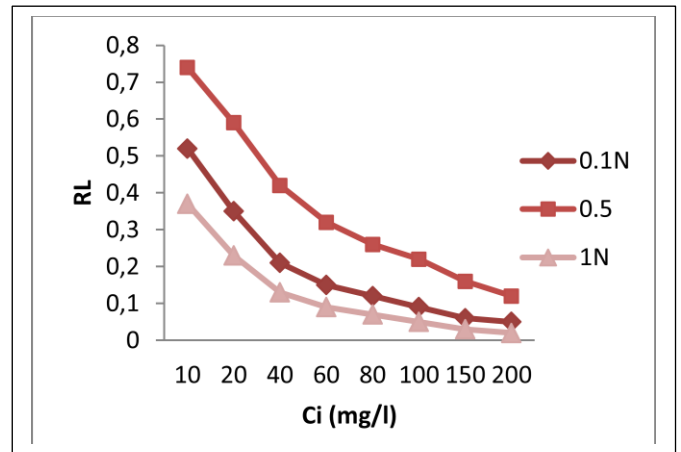
$K_L$  est la constante de Langmuir (l/mg).

Un facteur de séparation  $R_L > 1$  indique que l'adsorption est défavorable, si  $R_L = 1$  l'adsorption est dite linéaire, l'adsorption est dite favorable lorsque  $0 < R_L < 1$ , et un facteur de séparation nul ( $R_L = 0$ ) indique que l'adsorption est irréversible [37].

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du VG est représentée sur les figures II-31, II-32 et II-33.

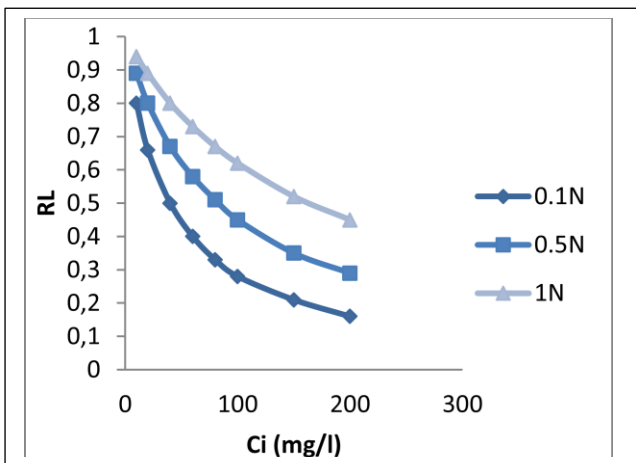


(a)

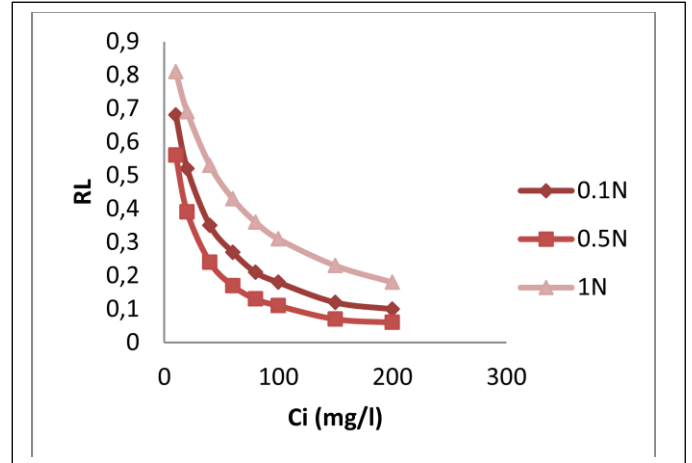


(b)

Figure II-31 : Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  du VG adsorbé à 25°C (a) par les boues traitées par HCl et (b) par NaOH.

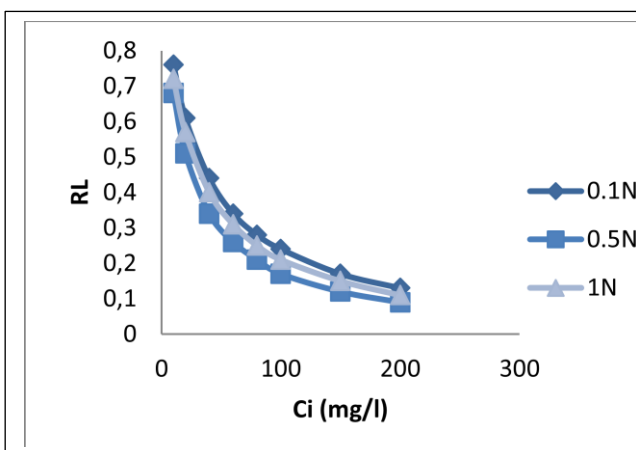


(c)

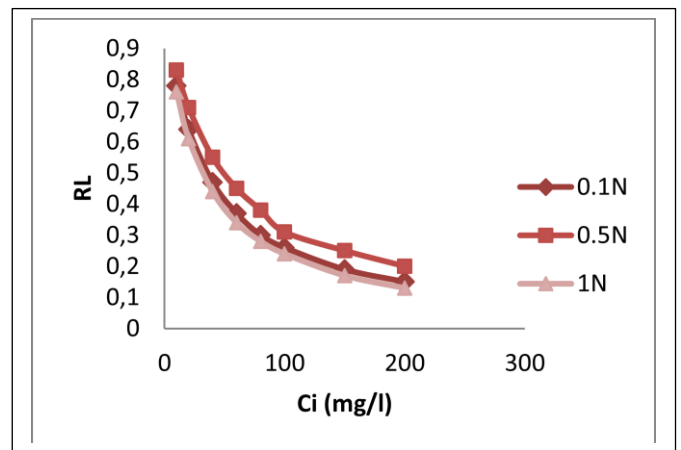


(d)

Figure II-32 : Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  du VG adsorbé à 45°C (c) par les boues traitées par HCl et (d) par NaOH.



(e)



(f)

Figure II-33 : Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  du VG adsorbé à 55°C (e) par les boues traitées par HCl et (f) par NaOH.

D'après les résultats obtenus, les valeurs trouvées de  $R_L$  sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui révèle une adsorption favorable du VG par les boues traitées.

### II.8.2. Modèle de Freundlich :

Ce modèle établit une relation entre la quantité adsorbée et la quantité restante en phase liquide [18], l'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Elle peut s'exprimer par l'équation suivante [23] :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\log Q_e = \log k_f + (1/n) \log C_e$$

Ou :

$K_F$ ,  $n$  : des constantes de Freundlich,  $K_f$  est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,  $n$  : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

La représentation graphique de  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  pour l'adsorption du VG par les boues est une droite dont la pente est  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(K_f)$ . La valeur de  $1/n$  donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable [19].

Les valeurs numériques de  $K_F$  et de  $1/n$  calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau 12.

**Tableau 12 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du VG.

Les boues traitées	T(°C)	équations	$K_f$	$n$	$R^2$	ERM%
0.1N HCl	25°C	$y = 0,7041x + 1,497$	11.0356	1,42	0,89	71,12
	45°C	$y = 0,7819x + 1,0194$	10,4568	1,27	0,88	59,68
	55°C	$y = 1,013x + 0,6679$	10.3038	1.49	0.88	61.05
0.5N HCl	25°C	$y = 0,07007x + 1,1586$	14,4078	1,27	0,89	43,08
	45°C	$y = 0,718x + 1,1175$	13,1069	1,39	0,87	48,79
	55°C	$y = 0,7753x + 0,9825$	5.96073	1.017	0.86	35.07
1N HCl	25°C	$y = 0,08824x + 1,272$	18,7068	1,13	0,89	57,44
	45°C	$y = 0,7999x + 0,9941$	9,86501	1,25	0,85	69,12
	55°C	$y = 0,8839x + 0,807$	7.65420	1.239	0.89	48.15
0.1N NaOH	25°C	$y = 0,786x + 1,0426$	11,0306	1,27	0,86	49,86
	45°C	$y = 0,818x + 0,8735$	7,47308	1,22	0,89	79,12
	55°C	$y = 1,0814x + 0,5893$	12.0614	1.69	0.89	58.13
0.5N NaOH	25°C	$y = 0,8619x + 0,9489$	8,88996	1,16	0,89	68,96
	45°C	$y = 0,1879x + 0,9043$	8,02223	1.32	0,89	83,55
	55°C	$y = 0,8267x + 0,9588$	6.70965	1.042	0.88	77.07
1N NaOH	25°C	$y = 0,5393x + 1,3797$	23,9717	1,85	0,56	73,14
	45°C	$y = 0,8097x + 0,9771$	9,48636	1,23	0,84	65,88
	55°C	$y = 0,8859x + 0,8608$	7.68953	1.16	0.86	49.80

Selon les résultats obtenus, les valeurs de  $K_f$  sont faibles, et la valeur numérique de  $1/n$  est trouvée entre 0,54 et 1,08, le coefficient de corrélation  $R^2$  est entre 0,56 et 0,89, il est inférieur à celui du modèle de Langmuir. Ceci confirme que l'adsorption du VG par les boues suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

### II.8.3. Modèle de Redlich-Peterson :

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration, il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique [38].

Ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [39].

Le modèle de Redlich-Peterson est donné par l'équation suivante :

$$Q_e = k_R * C_e / (1 + a_R * C_e^\beta)$$

La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\log [k_R * (C_e/Q_e) - 1] = \log (a_R) + \beta * \log( C_e)$$

Ou :  $C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l).

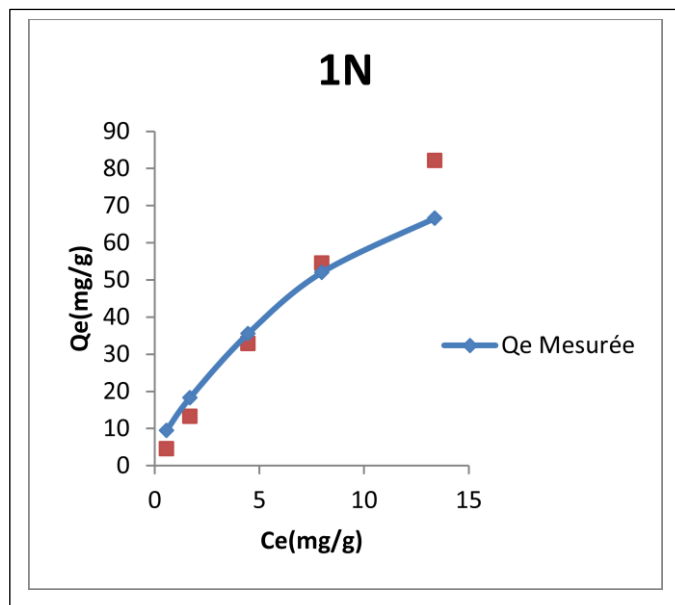
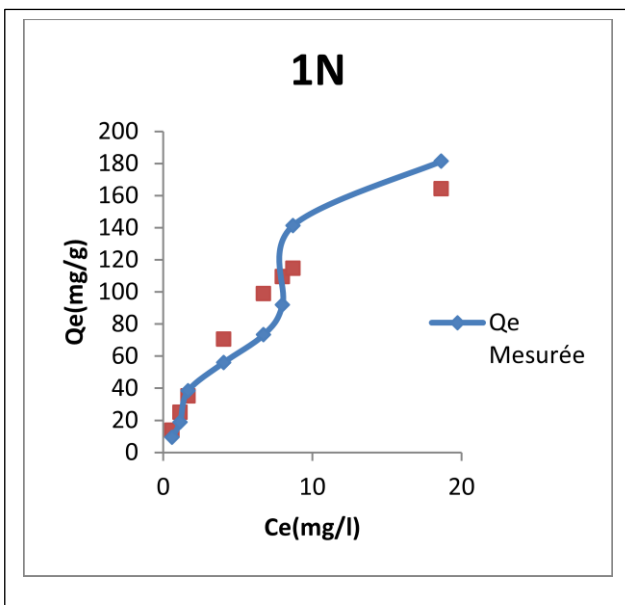
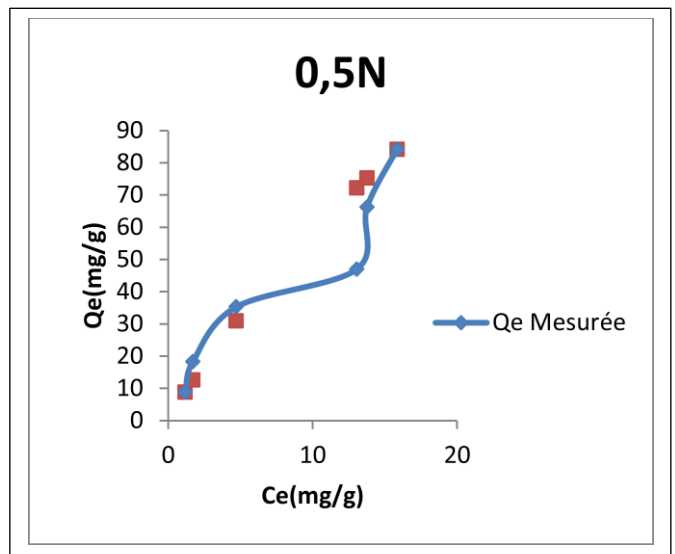
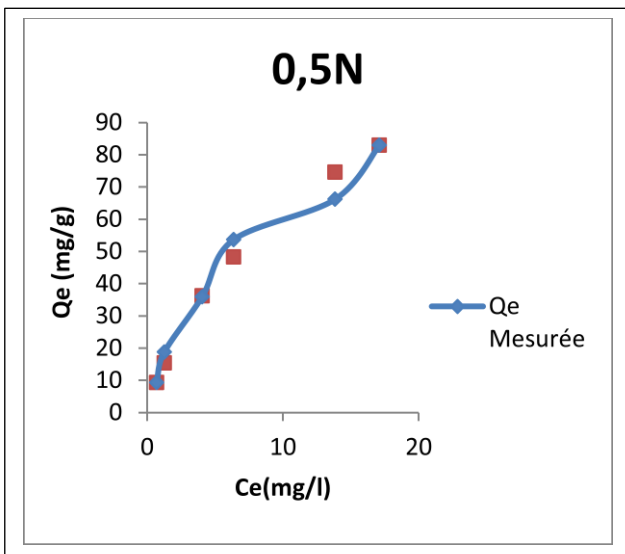
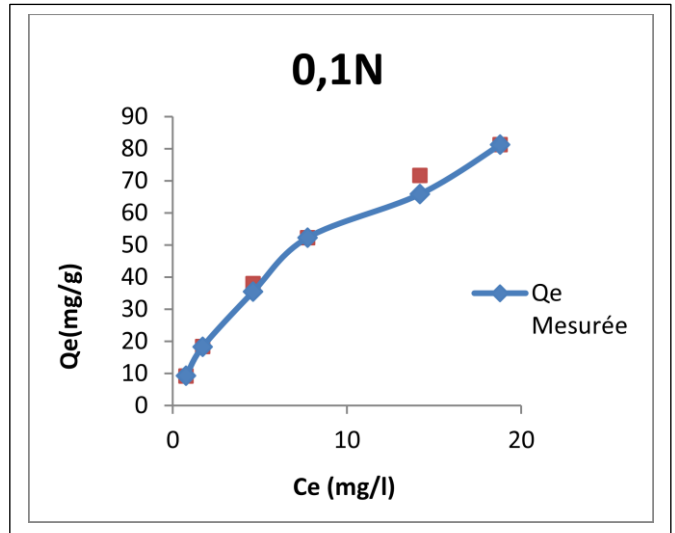
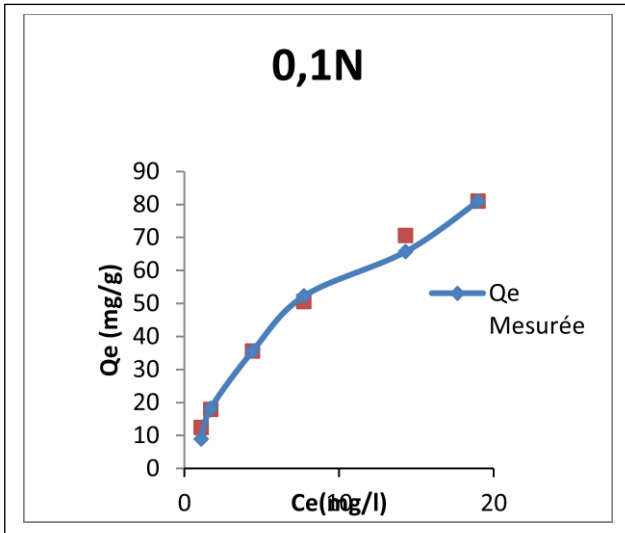
$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$a_R$  et  $K_R$  : sont les constantes de l'isotherme de Redlich Peterson.

$\beta$  : paramètre d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1 [28].

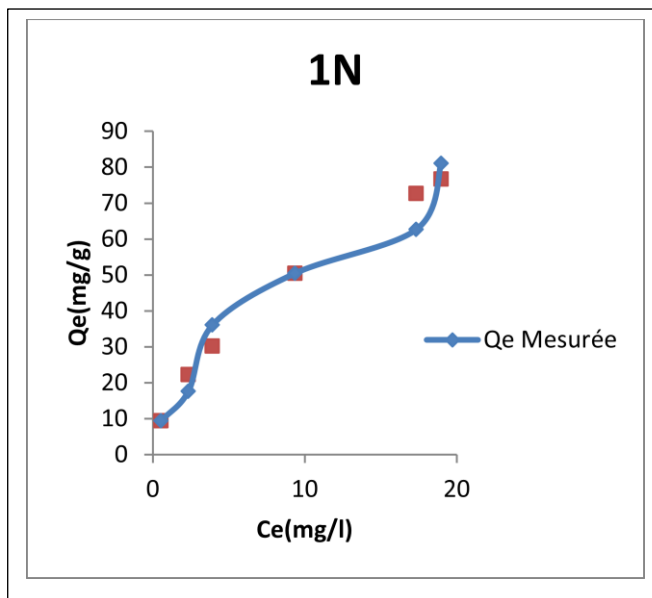
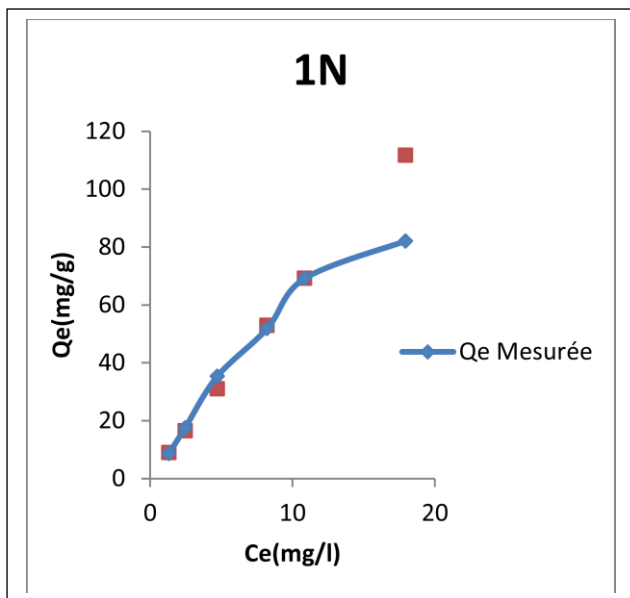
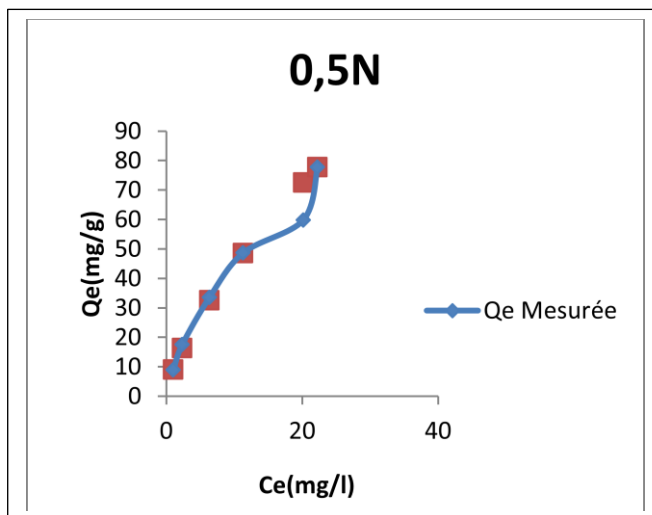
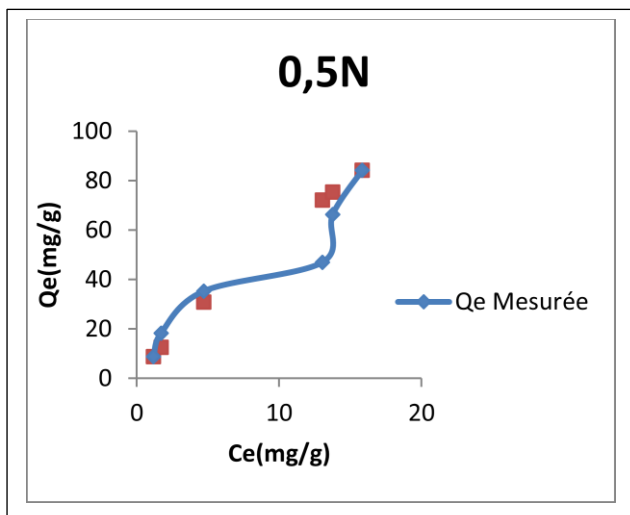
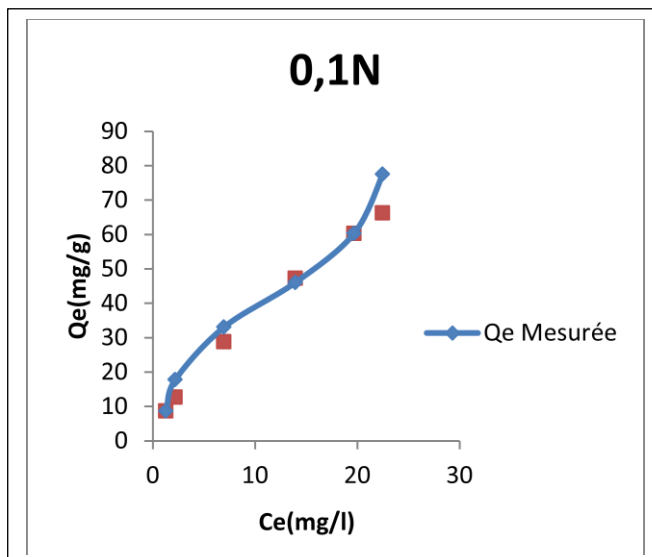
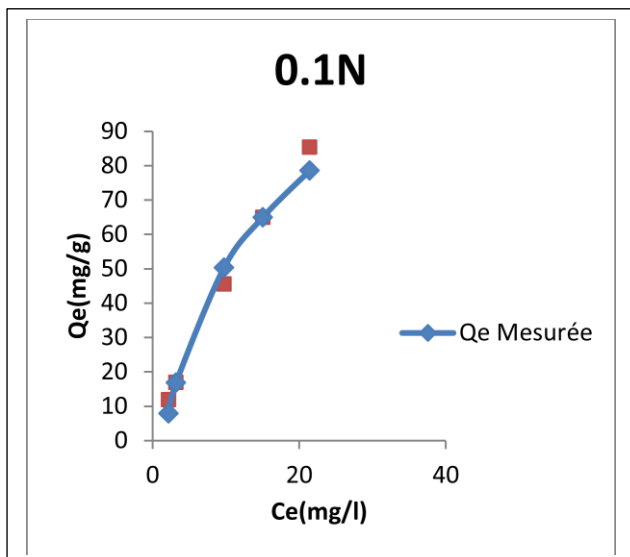
Notons que le calcul de la constante  $a_R$  nécessite une méthode d'affinement par itération et que l'exposant  $\beta$ , oscillant entre 0 et 1, confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand  $\beta = 1$  et la forme de modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions pour  $\beta = 0$  [38].

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont représentés dans les figures II-34, II-35, II-36, II-37, II-38 et II-39. Les résultats relatifs aux constantes de modèle de Redlich-Peterson, ainsi que les pourcentages de la déviation de l'erreur (ERM), sont donnés dans le tableau 13.



**Figure II-34** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 25°C.

**Figure II-35** : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 25°C.



**Figure II-36 :** Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 45°C.

**Figure II-37 :** Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 45°C.

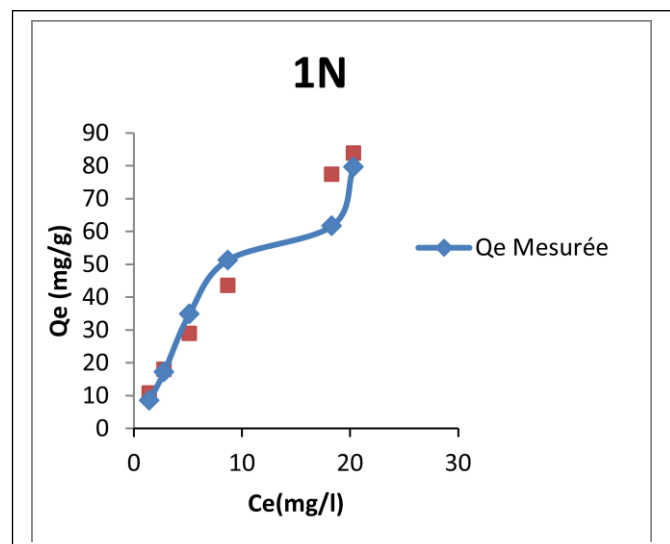
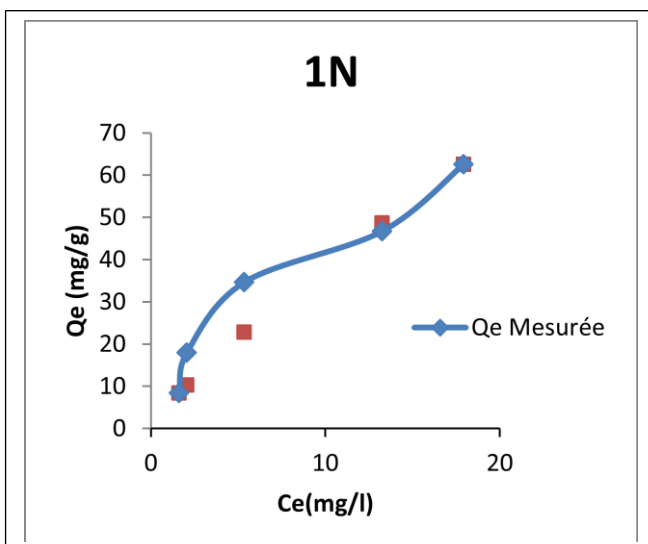
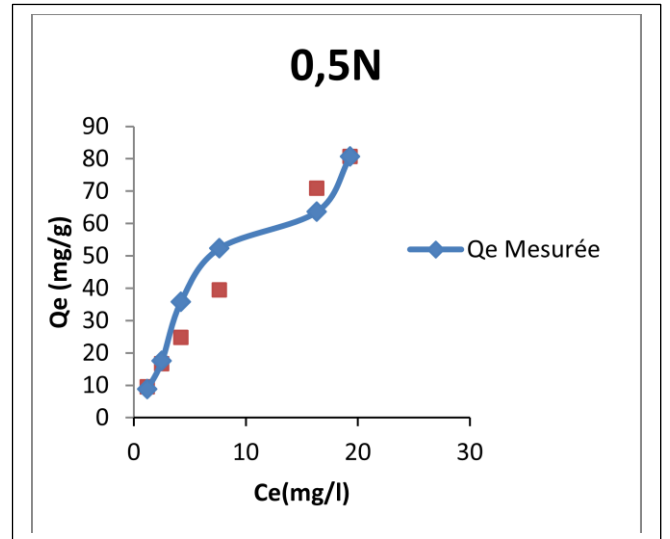
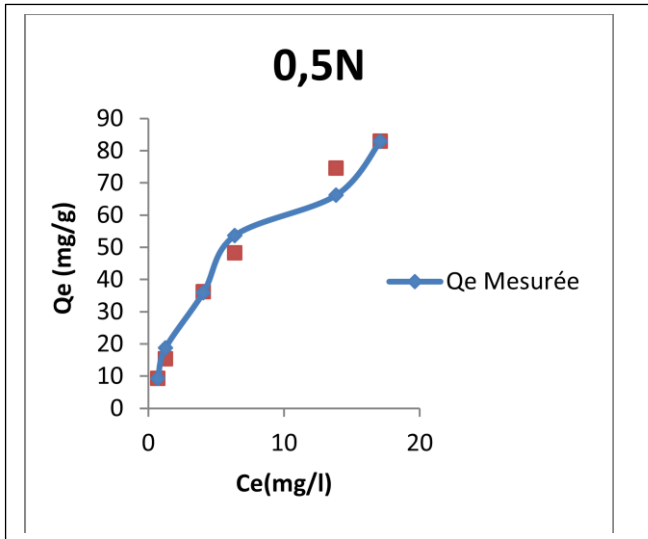
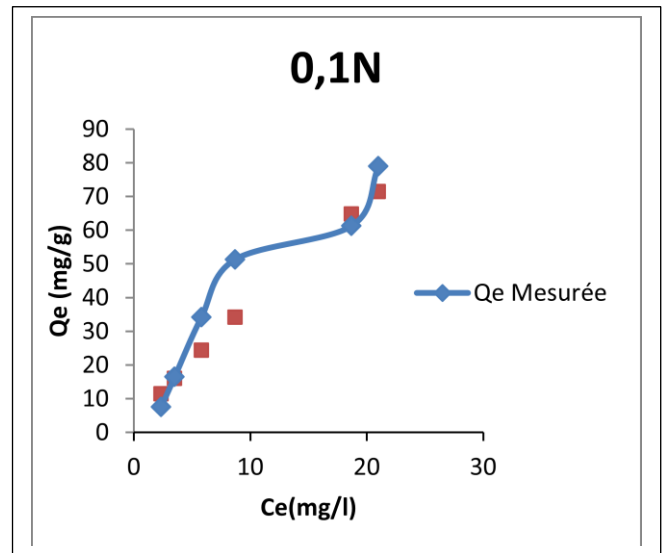
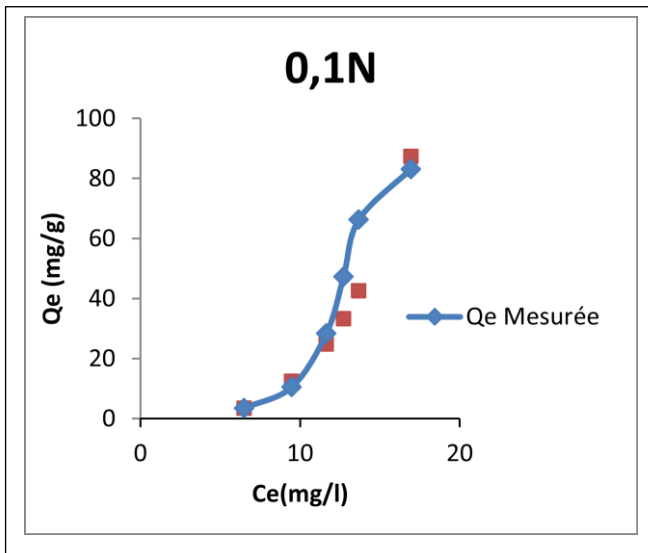


Figure II-38 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl à 55°C.

Figure II-39 : Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH à 55°C.



Tableau 13 : Paramètres du modèle Redlich-Peterson.

Les boues traitées	T(°C)	$K_R$	$\beta$	$a_R$	$R^2$	ERM%
0.1N HCl	25°C	14,65279	0,7490	0,2684	0,96	0,523
	45°C	5,839637	0,7994	0,0402	0,98	0,14
	55°C	6,40658	0,6507	0,0145	0,94	1,012
0.1N HCl	25°C	16,85404	0,8248	0,3248	0,98	0,069
	45°C	8,65710	0,7342	0,1342	0,95	1,113
	55°C	5,06981	0,7958	1,3582	0,84	0,812
1N HCl	25°C	25,00120	0,8160	0,1160	0,97	1,482
	45°C	7,18702	0,9526	0,0526	0,99	0,599
	55°C	10,6132	0,8912	3,0158	0,94	1,087
0.1N NaOH	25°C	13,9982	0,8284	0,1970	0,96	0,165
	45°C	7,370550	0,8898	1,0138	0,98	0,583
	55°C	6,248901	0,7851	0,9354	0,89	1,362
0.5N NaOH	25°C	8,657102	0,9593	0,1342	0,98	1,113
	45°C	4,726044	0,9054	5,2387	0,97	0,327
	55°C	3,2541698	0,9105	2,0158	0,91	1,028
1N NaOH	25°C	34,00285	0,9800	0,0204	0,95	3,61
	45°C	7,067283	0,9086	5,2515	0,96	0,636
	55°C	6,308914	0,8327	1,0583	0,94	1,018

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de détermination ( $R^2$ ) d'une part, et le pourcentage de déviation de l'erreur (ERM%), d'autre part. Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus de biosorption si la déviation de l'erreur est inférieure à 5% et le coefficient  $R^2$  est supérieur à 95 % [40].

D'après les résultats de la modélisation d'isothermes du VG par les boues traitées, il en sort que les modèles de Redlich-Peterson et Langmuir sont les plus appropriés pour décrire le présent phénomène d'adsorption, et ce en se basant sur des coefficients de détermination très élevés ( $> 0,95$ ) et des pourcentages de déviation de l'erreur assez faibles. Concernant le modèle de Freundlich, les variations de l'erreur calculées sont élevées donc le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire le présent processus de biosorption. De plus, ces résultats de la modélisation est d'autant plus confirmés que l'exposant  $\beta$  est proche de l'unité, ce qui fait que les équations mathématiques de Redlich-Peterson et de Langmuir sont pratiquement similaires.

Une étude bibliographique révèle que l'adsorption du VG par d'autres adsorbants suit également le modèle de Langmuir (tableau 14)[41]. Ce tableau indique clairement qu'il existe une grande variation dans la capacité d'adsorption de Langmuir obtenue à partir des différents travaux.

**Tableau 14 :** Valeurs d'isothermes de Langmuir pour l'adsorption de VG sur les différents adsorbants.

Adsorbants	Dose (g/l)	$K_L$	$Q_{max}$	$R^2$
Ecorce de pamplemousse	1	0.131	249.68	0.994
Sciure	--	0.68	37.83	0.99
Poussière de thé	10	0.032	175.4	0.98
Feuilles de <i>Syzygium cumini</i>	2	3.739	38.750	0.9944
Racine de la plante de tomate	40	0.02	94.34	0.9918
Jacinthe d'eau	1	0.688	322.58	0.964
Minerai d'argile naturel	0.5	0.0162	330	0.96
Poudre de feuille de jacquier	10	2.786	43.39	0.999
<i>Agaricus bisporous</i>	4	0.15	82.98	1.0
<i>Cucumis sativus</i>	4	0.216	35.33	0.995
<i>Cucumis sativus</i> / $H_2SO_4$	4	0.216	35.33	0.989
Riz husk/NaOH	10	5.632	44.87	0.992
<i>Anans comosus</i>	4	0.15	82.98	1.0
<i>Tectona grandis</i> de sciure	2	0.038	131.58	0.998

Selon le tableau 14, on peut déduire que la boue est l'un des adsorbants les plus importants et les plus efficaces pour la dépollution des eaux contenant le colorant VG ( $Q_{max} = 191.1\text{mg/g}$ ,  $R^2 = 0.99$ , dose =  $0.02\text{g/l}$ ,  $K_L = 0.031$ ).

**II.9. Etude thermodynamique (effet de la température)**

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour pouvoir qualifier le phénomène de l'adsorption du VG sur les boues [40].

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par [29]:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d$$

Où

$\Delta G^\circ$  est la variation d'énergie libre (kJ.mol<sup>-1</sup>) ;

R est la constante universelle des gaz (8,314 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

T est la température absolue (K) ;

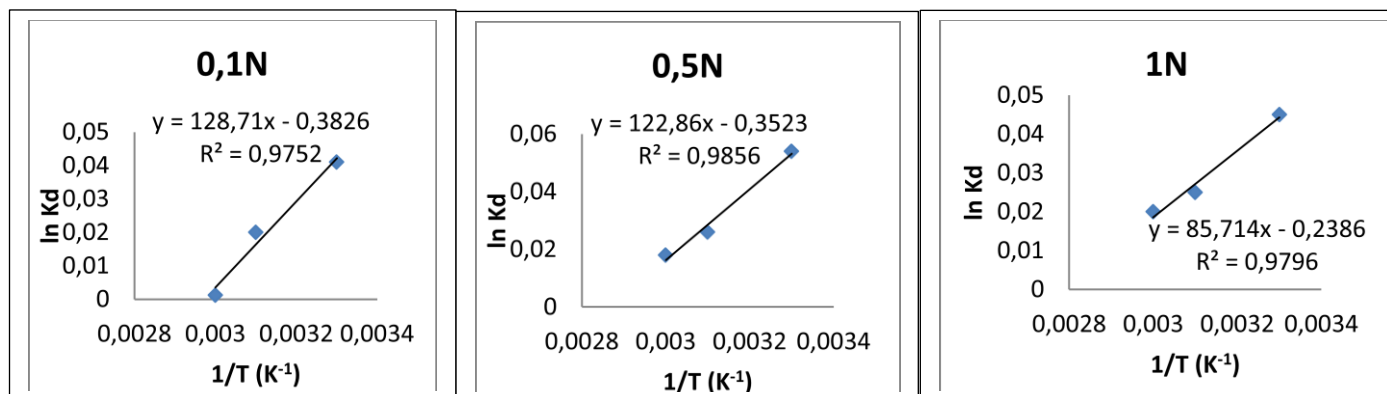
$K_d$  est la constante d'équilibre.

$$K_d = Q_e / C_e \text{ (en L/g)}$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculées à partir de l'équation de Van'tHoff comme suit :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Le tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/t$  (Figure II-40 et II-41) est une droite de pente ( $\Delta H^\circ/R$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $\Delta S^\circ/R$ ). Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures (tableau 15).



**Figure II-40 :** Effet de la température sur l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl.

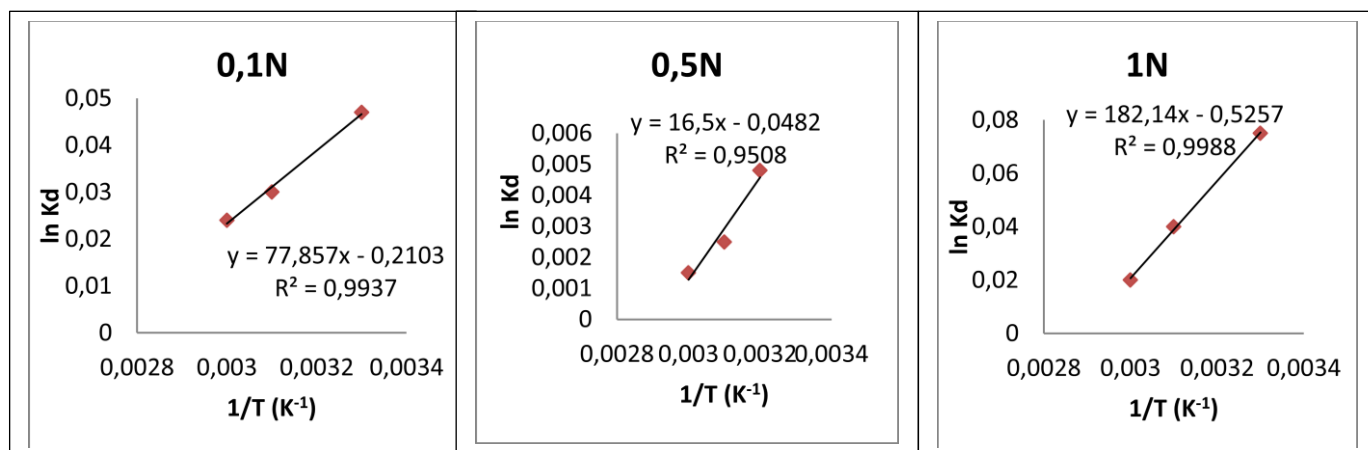


Figure II-41 : Effet de la température sur l’adsorption du VG par les boues traitées par NaOH.

Tableau 15 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l’adsorption du VG.

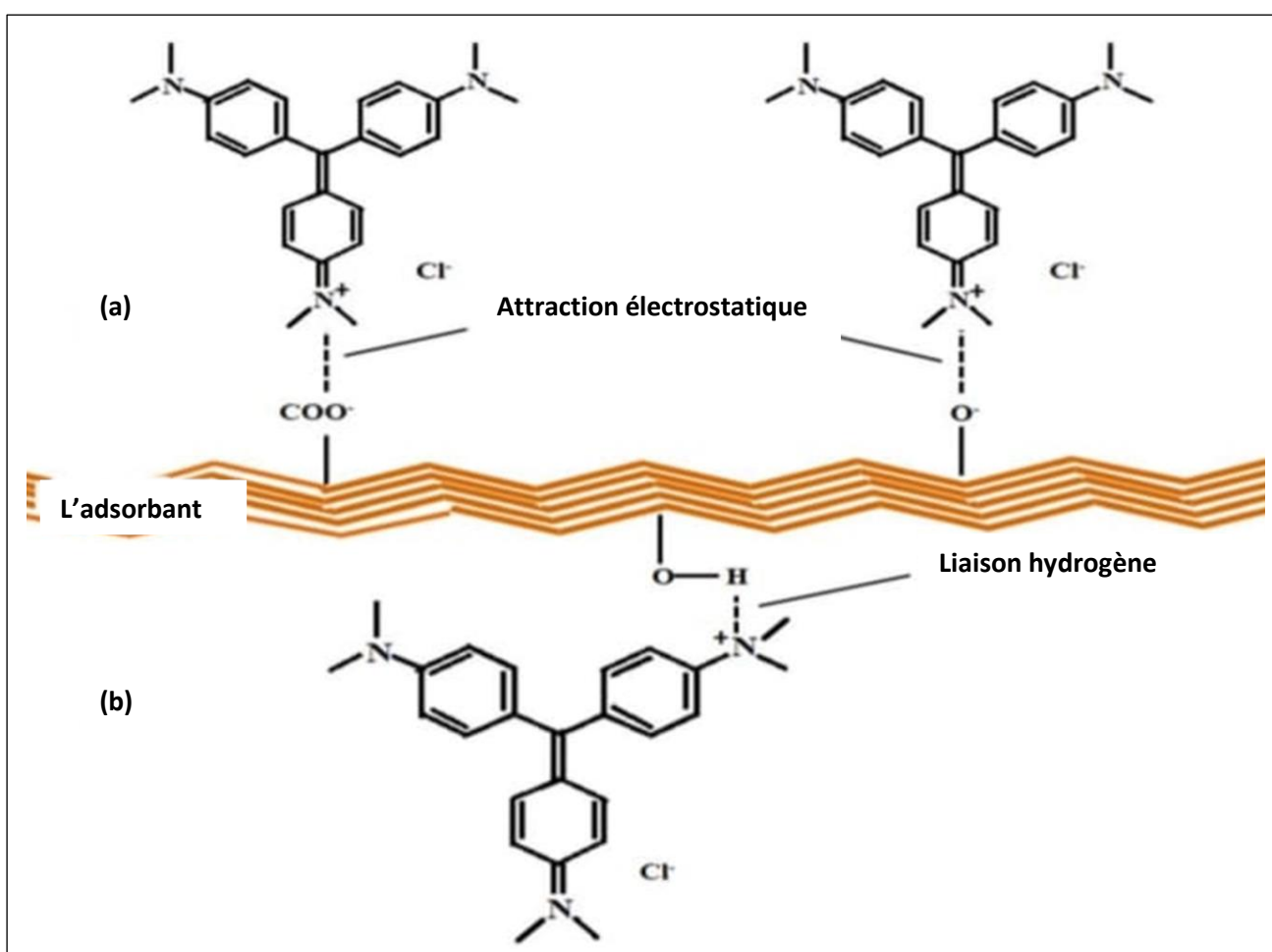
	$\Delta H^\circ(\text{Kj/mole})$	$\Delta S^\circ(\text{Kj/mole.K})$	$\Delta G^\circ(\text{Kj/mole})$			$R^2$
			25°C	45°C	55°C	
0.1N HCl	-10,701	-3.1809	-10,83	-8,25	-6,85	0.97
0.5N HCl	-10,214	-2,9290	-11,20	-8,52	-7,52	0.98
01N HCl	-71,2626	-1,9754	-11,85	-7,54	-6,23	0.97
0.1N NaOH	-64,730	-1,7484	-12,61	-9,01	-7,97	0.99
0.5N NaOH	-13,7181	-0.4007	-14,45	-10,25	-8.42	0.95
01N NaOH	-15,1431	-4,3706	-17,88	-11,03	-9.66	0.99

Les figures II-40 et II-41 présentent l’influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur l’adsorbant. A partir de ces résultats, nous remarquons que ce taux diminue avec l’augmentation de la température. Ce phénomène, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement [40]. Le tableau 15 donne les valeurs de l’enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), l’enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l’entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), les valeurs négatives de ces trois paramètres indiquent que la réaction est spontanée exothermique et que l’ordre de distribution des molécules du colorant sur l’adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution [30,40]. Par ailleurs, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont inférieure à 20 KJ/mol, ceci indique de manière claire qu’il s’agit bien d’une physisorption [40].

## II. 10. Mécanisme d'adsorption

L'analyse IFTR des matériaux utilisés (l'adsorbant) a indiqué la présence des groupements hydroxyles et carboxyles. Il a été souligné que l'adsorption des colorants cationiques est principalement due aux groupements fonctionnels de  $-OH$  et de  $-COO^-$  [42]. Ainsi l'adsorption du VG sur les boues traitées pourrait être due à une forte attraction électrostatique de ces groupes avec les centres chargés de cette molécule cationique. La formule du VG est  $C_{25}N_3H_{30}Cl$  qui peut être reformulé en  $VG^+Cl^-$  [42].

Le mécanisme proposé pour l'adsorption du VG est basé sur la présence des forces électrostatiques entre les centres positives du VG et les groupements ( $-OH$ ,  $-COO^-$ ) d'adsorbant (figure II-42).



**Figure II-42 :** Le mécanisme proposé pour l'adsorption du violet de gentiane par les boues traitées.

Une étude d'adsorption du VG sur la peau de pamplemousse a proposé un mécanisme similaire qui est basée sur l'attraction électrostatique entre le groupement  $-\text{COO}^-$  de l'adsorbant et le site positif du colorant ( $\text{N}^+$ ) [43]. En outre, en plus de l'implication des forces électrostatiques entre les groupements cationiques du VG et  $-\text{OH}$  de la boue, l'implication des liaisons d'hydrogène est aussi possible entre le groupement  $-\text{OH}$  alcoolique de l'adsorbant et le groupement amine de l'adsorbant. Dans ce contexte, il convient de mentionner ici qu'une étude d'adsorption du VG sur la surface de la balle de riz modifié par NaOH a proposé le même mécanisme, cette étude a été suggérée par l'implication des liaisons d'hydrogène entre les groupements  $-\text{OH}$  de l'adsorbant et les atomes d'azote du colorant [44].

Donc, on peut supposer que l'adsorption du violet de gentiane par les boues traitées est impliquée dans les étapes suivantes (figure **II-42**) :

1. La migration des molécules du VG vers la surface de l'adsorbant.
2. La diffusion des molécules du VG à travers la surface de l'adsorbant.
3. L'adsorption de ces molécules par **(a)** la formation des forces attractions électrostatiques entre les groupements ( $-\text{OH}$  et  $-\text{COO}^-$ ) d'adsorbant et les centres chargée des molécules du VG, et par **(b)** la formation des liaisons hydrogènes entre le groupement hydroxyle d'adsorbant et le groupement amine du VG.

# **Conclusion générale**

## *CONCLUSION*

---

Cette étude a mis en évidence l'efficacité des boues traitées pour éliminer le colorant violet de gentiane en milieu aqueux. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH et la température a été examinée.

Les expériences ont mis en évidence que le violet de gentiane est mieux adsorbé par la boue traitée par une base (NaOH) à celle qui a traitée par un acide (HCl) pour un pourcentage d'adsorption 97% et 95.22% respectivement, les résultats obtenus ont montrer que la meilleur adsorption de ce colorant est observer par les boues traitées avec une concentration 1N de NaOH et de HCl.

- ✓ Le rendement de l'adsorption du violet de gentiane est maximal pour un rapport =1 ( $m = 20\text{mg}$ ) et un pH égale à 7.
- ✓ L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 30 min pour une solution du VG à 40 mg/l et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre.
- ✓ Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir et de Redlich-Peterson représentent parfaitement l'adsorption du violet de gentiane sur les boues traitées avec une capacité d'adsorption maximale d'environ 191 mg/g.
- ✓ Les isothermes d'adsorption sont de type L (Langmuir).
- ✓ Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant violet de gentiane sur les boues traitées est un processus physisorbition spontané et exothermique.

A la lumière de cette étude, nous pouvons juger que les boues qui suivent un traitement avec un acide (HCl) ou une base (NaOH) sont avérées comme un support qui a une affinité d'adsorption généralement importante vis-à-vis le colorant du violet de gentiane.

L'abondance de ces résidus (les boues) peut offrir un matériau d'adsorption à faible coût qui peut éventuellement contribuer au traitement des effluents.



# **Références bibliographiques**

## *Références bibliographiques*

---

- [1]. Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Hashim R., *J. Hazard. Mater.* p170, 357(2009).
- [2]. Zhang W., Yan H., Li H., Jiang Z., Dong L., Kan X., Yang H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* 168, 1120 (2011).
- [3]. El-Sayed G. O. *Desalination.* 225, 272 (2011).
- [4]. Mashkour F., Abu Nasar, Inamuddin, Asiri.M, « Exploring the Reusability of Synthetically Contaminated Wastewater containing Crystal Violet », scientific reports, (2018).
- [5]. Tahir H., Sultan M., Akhtar N., Hameed U., Abid T., *J. Saudi. Chem. Soc.* (2012).
- [6]. Hameed B.H., Ahmad A.A., *J. Hazard. Mater.* 164, 870 (2009).
- [7]. Malik P.K., Saha S.K., *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 241.
- [8]. Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., Kettrup A., *Chemosphere.* 46, 109 (2002).
- [9]. Majouli A., Tahiri S., Alami Younssi S., Loukili H., Albizane A., *Ceram. Int.* 38 (2012) 4295.
- [10]. Loukili H., Alami Younssi S., Albizane A., Bennazha J., Persin. M., Larbot A., Tahiri S., *Physical and Chemical News.*41 (2008) 98.
- [11]. Ciardelli G., Corsi L., Marucci M., *Resour. Conserv. Recycl.* 31 (2000) 189.
- [12]. Hameed B. H., Ahmad A.A., *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 870.
- [13]. Thinakaran N., Baskaralingam P., Pulikesi M., Panneerselvam P., Sivanesan S., *J. Hazard. Mater.*151 (2008) 316
- [14]. Fayoud N., Tahiri S., Alami Younssi S., Albizane A., Gallart-Mateu D., Cervera M.L., de la Guardia M. *Desalination and Water Treatment.* 1-15 (2015).
- [15]. Zhanga W., Yana H., Li H., Jianga Z., Donga L., Kana X., Yanga H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1120.
- [16]. Sassi. M, 2011- Mise en œuvre d'une boue de laiterie dans l'élimination des micropolluants. Thèse de doctorat, université de Mostaganem, p, 2, 42.

## *Références bibliographiques*

---

- [17]. Otero M., Rozada F., Calvo, L.F., Garcia A.I., Moran A., « Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge », p 55-65(2003).
- [18]. Bouazza.F, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Thèse de magister de l'université Abou bekr belkaid » Tlemcen, 2012.
- [19]. Y.S.HO,G.Mckay.sorption of dye from aqueous solution by peat.Chem.Eng.J,70 115-154 (1998).
- [20]. NAIT MERZOUG N. (2013-2014) application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Thèse de doctorat, université de Souk-Ahras, p 32-34.
- [21]. Drici.N.2015-Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés.  
Thèse de doctorat, université Sorbonne Paris.
- [22]. Talidi, A. Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc (2006).
- [23] Kumar Djamel Belaid et Smail Kacha « etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », Université du Québec INRS, 2011.
- [24]. Alsenani Ghada “Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto *calligonum comosum* leaf powder (CCLP), Princes Nora University, Riyadh, 2013.
- [25]. Safa Y, Bhatti H.N “ Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: application of factorial design analysis” Chem Eng ,2011.
- [26]. J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, Coll. Surf. A .240 (2004) 55-61.
- [27]. Fayoud N, Alami Younssi S, Tahiri S et Albizane A, “ etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de methylene sur les cendres du bois” J. Mater Environ, 3295-3306, 2015.
- [28] Refas Abdelkader, “Etude de l'adsorption de colorant organique (rouge nylosan et bleu de methylene) sur des charbon actifs prepares a partir marc du café, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [29] Y.S.HO,G.Mckay.sorption of dye from aqueous solution by peat.Chem.Eng.J,70 (1998) 115-154.
- [30]. Belaid Dj et Kacha S, “ Etude cinétique et thermodynamique d'un colorant basique sur la sciure de bois”, Revue de science de l'eau, 2017.

## *Références bibliographiques*

---

- [31]. BasriSenturk, H., Ozdes, D., Duran C., *Desalination*. 252 (2010) 81.
- [32]. Gherbi, N, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine , (2008).
- [33]. Ala Abdesamed, "Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et la charbon actif et par des methods phtochimiques en milieu aqueux", Université Mentouri Constantine, 2009.
- [34]. Giles. C.H, Mceman .T.H, Nakhwa S.N et Smith D). Studies in adsorption .System of classification of solution adsorption isotherm and it uses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. journal of chemical society, (1960) 3972-3993.
- [35]. Moussavi G., Khosravi R., *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 2182.
- [36]. Zhang Z., O'Hara I.M., Kent G.A., Doherty W.O.S., *Ind. Crop. Prod.* 42 (2013) 41.
- [37]. Sidiras D., Batzias F., Shroeder E., Ranjan R., Tsapis M., *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 883.
- [38]. JOSSENS, L., J.M. PRAUSNIZ, W. FRITZ, U. SCHLUNDER, A.L. MYERS (1978). Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1097-1106.
- [39]. John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao .Applicability of Three parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' *Indian Chemical Engineer*, 49 (2007) 196-204.
- [40]. Ncibi M.C, Borhane M et Mongi S, " Etude de la biosorption du Chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne *Posidonia occanico* (L.) delile" *Erudit*, P 441-449, 2008.
- [41]. Mashkoo F, Abu Nasar, Inamuddin et Abdullah M.Asiri, "Exploring the reasability of synthetically contaminated wasterwater containing crystal violet dy using *Tectona grandis* sawdust as a very low cost adsorbent", *scientific reports*, 2018.
- [42]. Pan X, "Litchi pericarps used as adsorbents for methylene bleu removal from solution, *Desalin, Water Treat*, 1333-1341, 2015.
- [43]. Saeed A, Sharif M.H et Iqbel, "Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *J, Hazard, Mater*, 179, 564-206, 2010.
- [44]. Chakraborty S, Chowdhory S et Das Saha, " Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk" *Carbohyd, Polym.* 86, 1533-1541, 2011.

# **Annexe**

## ANNEXE I

**Tableau 1 : Détermination de longueur d'onde maximum ( $\lambda$  max).**

$\lambda$ (nm)	<b>450</b>	<b>460</b>	<b>470</b>	<b>480</b>	<b>490</b>	<b>500</b>	<b>510</b>	<b>520</b>	<b>530</b>	<b>540</b>
<b>DO</b>	0.0682	0.0991	0.1436	0.2094	0.2926	0.3838	0.4541	0.5717	0.6707	0.7721
$\lambda$ (nm)	<b>550</b>	<b>560</b>	<b>570</b>	<b>580</b>	<b>590</b>	<b>600</b>	<b>610</b>	<b>620</b>	<b>630</b>	<b>640</b>
<b>DO</b>	0.8188	0.8855	0.9769	1.0526	1.0035	0.7925	0.5105	0.2817	0.1465	0.0681
$\lambda$ (nm)	<b>650</b>									
<b>DO</b>	0.0222									

**Tableau 2 : Détermination de la courbe d'étalonnage.**

<b>C (mg/l)</b>	1	2	3	4	5	7	9
<b>DO</b>	0.0592	0.1083	0.2028	0.2880	0.4147	0.5471	0.7661

**Tableau 3 : Détermination de rapport solide liquide pour les boues traitées par HCl.**

	<b>R</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Boue traitée par HCl 0.1N</b>	<b>DO</b>	0.1810	0.5298	0.5964
	<b>Ce (mg/l)</b>	2.25	6.60	7.43
	<b>Qe (mg/g)</b>	37.8	33.4	32.57
<b>Boue traitée par HCl 0.5N</b>	<b>DO</b>	0.1309	0.4288	0.5602
	<b>Ce (mg/l)</b>	1.63	5.34	6.98
	<b>Qe (mg/g)</b>	38.37	34.66	33.02
<b>Boue traitée par HCl 1N</b>	<b>DO</b>	0.1789	0.4703	0.6903
	<b>Ce (mg/l)</b>	2.23	5.86	8.60
	<b>Qe (mg/g)</b>	37.77	34.14	31.4

**Tableau 4 : Détermination de rapport solide liquide par les boues traitées par NaOH.**

	<b>R</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Boue traitée par NaOH 0.1N</b>	<b>DO</b>	0.0937	0.4230	0.6320
	<b>Ce (mg/l)</b>	1.16	5.27	7.88
	<b>Qe (mg/g)</b>	38.84	34.73	32.12
<b>Boue traitée par NaOH 0.5N</b>	<b>DO</b>	0.1095	0.5101	0.6789
	<b>Ce (mg/l)</b>	1.36	6.36	8.46
	<b>Qe (mg/g)</b>	38.64	33.64	31.54
<b>Boue traitée par NaOH 1N</b>	<b>DO</b>	0.1126	0.5512	0.7153
	<b>Ce (mg/l)</b>	1.40	6.87	8.91
	<b>Qe (mg/g)</b>	38.6	33.13	31.09

## ANNEXE I

**Tableau 5 : L'étude de l'effet de pH sur l'adsorption du VG par les traitées par NaOH.**

<b>0.1 N</b>	<b>pH initial</b>	3	5	7	9	11
	<b>pH final</b>	7.14	7.47	7.57	8.19	8.35
	<b>Qe (mg/g)</b>	34.85	34.59	37.38	33.64	31.17
<b>0.5 N</b>	<b>pH initial</b>	3	5	7	9	11
	<b>pH final</b>	7.1	7.5	7.45	8.03	8.5
	<b>Qe (mg/g)</b>	36.43	35.68	38.62	35.14	34.91
<b>1 N</b>	<b>pH initial</b>	3	5	7	9	11
	<b>pH final</b>	7.23	7.42	7.58	8.30	8.64
	<b>Qe (mg/g)</b>	36.98	37.59	38.79	36	34.26

**Tableau 6 : L'étude de l'effet de pH sur l'adsorption du VG par les traitées par HCl.**

<b>0.1 N</b>	<b>pH initial</b>	3	5	7	9	11
	<b>pH final</b>	6.87	7.05	7.08	7.28	9.28
	<b>Qe (mg/g)</b>	33.76	34.87	37.72	36.23	34.93
<b>0.5 N</b>	<b>pH initial</b>	3	5	7	9	11
	<b>pH final</b>	6.54	7.03	7.14	7.89	8.03
	<b>Qe (mg/g)</b>	37.23	37.19	37.88	36.55	35.98
<b>1 N</b>	<b>pH initial</b>	3	5	7	9	11
	<b>pH final</b>	6.98	7.3	7.32	7.64	8.81
	<b>Qe (mg/g)</b>	35.5	34.17	37.3	33.2	30.83

**Tableau 7 :Etude cinétique de l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl.**

<b>T (min)</b>	<b>Boue traitée 0.1N HCl</b>		<b>Boue traitée 0.5N HCl</b>		<b>Boue traitée 1N HCl</b>	
	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>Ce (mg/l)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>
<b>1</b>	24,93	15,07	16,73	23,27	19,99	20,01
<b>3</b>	23	17	15,93	24,07	16,81	23,19
<b>5</b>	18,38	21,62	14,98	25,02	15,09	24,91
<b>10</b>	14,18	25,82	11,83	28,17	14,23	25,77
<b>20</b>	9,36	30,64	7,37	32,63	10,31	29,69
<b>30</b>	7,43	32,57	5,17	34,83	3,91	36,09
<b>50</b>	6,29	33,71	4,38	35,62	5,23	34,77
<b>60</b>	4,9	35,1	4,38	35,62	2,34	37,66
<b>80</b>	4,87	35,13	4,54	35,46	2,37	37,63
<b>100</b>	4,85	35,15	4,47	35,53	1,91	38,09
<b>120</b>	4,49	35,51	4,08	35,92	1,76	38,24

## ANNEXE I

**Tableau 8 : Etude cinétique de l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH.**

	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
T (min)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
<b>1</b>	20,70	19,3	12,82	27,18	24,07	15,93
<b>3</b>	14,66	25,34	11,04	28,96	22,27	17,73
<b>5</b>	12,33	27,67	9,96	30,04	19,96	20,04
<b>10</b>	7,98	32,02	7,19	32,81	19,53	20,47
<b>20</b>	4,70	35,3	6,57	33,43	16,14	23,86
<b>30</b>	4,25	35,75	5,02	34,98	10,85	29,15
<b>50</b>	3,80	36,20	3,54	36,46	7,89	32,11
<b>60</b>	3,64	36,36	3,55	36,45	6,11	33,89
<b>80</b>	5,21	34,79	3,47	36,53	5,28	34,72
<b>100</b>	5,58	34,42	3,30	36,7	3,74	36,26
<b>120</b>	5,37	34,63	2,70	37,3	1,34	38,66

**Tableau 9 : Etude de rendement d'élimination du VG.**

	Les boues traitées par HCl			Les boues traitées par NaOH		
	0,1 N	0,5N	1N	0,1N	0,5N	1N
T (min)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)	R (%)
<b>1</b>	37,67	58,17	50,02	48,25	67,95	39,82
<b>3</b>	42,5	60,17	57,97	63,35	72,4	44,32
<b>5</b>	54,05	62,55	62,27	69,17	75,1	50,10
<b>10</b>	64,55	70,42	64,42	80,05	82,02	51,17
<b>20</b>	76,60	81,57	74,22	88,25	83,57	59,65
<b>30</b>	81,42	87,07	90,22	89,37	87,45	72,87
<b>50</b>	84,27	89,05	86,92	90,5	91,15	80,27
<b>60</b>	87,75	89,05	94,15	90,9	91,15	84,72
<b>80</b>	87,82	88,65	94,07	86,97	91,32	86,80
<b>100</b>	87,87	88,25	95,22	86,05	91,75	90,65
<b>120</b>	88,77	89,80	95,06	86,57	93,25	96,65



## ANNEXE I

**Tableau 10 : Etude d'isotherme du VG par les boues traitées par HCl à 25°C.**

C (mg/l)	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	1,09	8,91	0,69	9,31	0,59	9,41
20	1,71	18,29	1,26	18,74	1,13	18,87
40	4,41	35,59	4,05	35,95	1,67	38,33
60	7,73	52,27	6,36	53,64	4,05	55,95
80	14,30	65,7	13,83	66,17	6,73	73,27
100	18,99	81,01	17,09	82,93	8,00	92
150	20,48	129,52	18,79	131,21	8,70	141,3
200	21,75	178,25	20,8	179,2	18,64	181,36

**Tableau 11 : Etude d'isotherme du VG par les boues traitées par HCl à 45°C.**

C (mg/l)	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
<b>10</b>	2,18	7,82	1,53	8,47	1,32	8,68
<b>20</b>	3,19	16,81	2,96	17,04	2,46	17,54
<b>40</b>	7,36	32,64	6,77	33,23	4,71	35,29
<b>60</b>	9,73	50,27	9,22	50,78	8,21	51,79
<b>80</b>	15,03	64,97	14,91	65,09	10,85	69,15
<b>100</b>	21,43	78,57	20,23	79,77	17,93	82,07
<b>150</b>	22,51	127,49	22,30	127,7	20,89	129,11
<b>200</b>	23,55	176,45	23,11	176,89	22,34	177,66

**Tableau 12 : Etude d'isotherme du VG par les boues traitées par HCl à 55°C.**

C (mg/l)	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
<b>10</b>	6,5	3,5	1,35	8,65	1,61	8,39
<b>20</b>	9,48	10,52	1,90	18,1	2,06	17,94
<b>40</b>	11,65	28,35	2,97	37,03	5,35	34,65
<b>60</b>	12,72	47,28	14,73	45,27	13,26	46,74
<b>80</b>	13,68	66,32	15,10	64,90	17,93	62,61
<b>100</b>	16,95	83,05	17,75	82,25	22,15	77,85
<b>150</b>	23,00	126,99	21,15	107,7	22,35	127,65
<b>200</b>	23,58	176,42	23,28	176,72	22,60	177,4

## ANNEXE I

**Tableau 13 : Etude d'isotherme du VG par les boues traitées par NaOH à 25°C.**

	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
C (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	0,76	9,24	1,17	8,83	0,56	9,44
20	1,71	18,29	1,71	18,29	1,69	18,31
40	4,60	35,4	4,71	35,29	4,46	35,54
60	7,73	52,27	13,04	46,96	7,98	52,02
80	14,18	65,82	13,76	66,24	13,38	66,62
100	18,79	81,21	15,84	84,16	14,18	85,82
150	18,58	131,42	18,99	131,01	16,80	133,2
200	18,91	181,09	18,79	181,21	8,90	191,1

**Tableau 14 : Etude d'isotherme du VG par les boues traitées par NaOH à 45°C.**

	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
C (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	1,29	8,71	1,01	8,99	0,55	9,45
20	2,20	17,8	2,36	17,64	2,34	17,66
40	6,95	33,05	6,36	33,64	3,92	36,08
60	13,94	46,06	11,31	48,69	9,35	50,47
80	19,68	60,32	20,15	59,85	17,33	62,67
100	22,48	77,52	22,23	77,77	18,97	81,03
150	22,66	127,34	20,89	129,11	20,15	129,85
200	23,53	176,47	21,89	178,11	20,93	179,07

**Tableau 15 : Etude d'isotherme du VG par les boues traitées par NaOH à 45°C.**

	Boue traitée 0.1N		Boue traitée 0.5N		Boue traitée 1N	
C (mg/l)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)
10	2,34	7,57	1,22	8,78	1,43	8,57
20	3,50	16,5	2,50	17,5	2,79	17,21
40	5,80	34,2	4,20	35,8	5,13	34,87
60	8,69	51,31	7,65	52,35	8,70	51,3
80	18,70	61,30	16,35	63,65	18,32	61,68
100	21,01	78,99	19,32	80,68	20,32	79,68
150	22,40	127,6	21,35	128,65	21,92	127,65
200	23,50	176,5	22,40	177,60	22,35	178,08

## ANNEXE I

**Tableau 16 : Détermination du facteur de séparation de Langmuir pour l'adsorption du VG à 25°C**

	Les boues traitées par HCl			Les boues traitées par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	1N
C (mg/l)	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>
10	0,80	0,58	0,41	0,52	0,74	0,37
20	0,67	0,41	0,26	0,35	0,59	0,23
40	0,50	0,26	0,15	0,21	0,42	0,13
60	0,40	0,19	0,10	0,15	0,32	0,09
80	0,33	0,15	0,008	0,12	0,26	0,07
100	0,28	0,12	0,006	0,009	0,22	0,05
150	0,21	0,008	0,004	0,06	0,16	0,03
200	0,16	0,006	0,003	0,05	0,12	0,02

**Tableau 17 : Détermination du facteur de séparation de Langmuir pour l'adsorption du VG à 45°C**

	Les boues traitées par HCl			Les boues traitées par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	1N
C (mg/l)	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>
10	0,74	0,80	0,41	0,68	0,78	0,76
20	0,59	0,67	0,26	0,51	0,64	0,61
40	0,42	0,50	0,15	0,34	0,47	0,45
60	0,32	0,40	0,10	0,26	0,37	0,35
80	0,26	0,33	0,008	0,21	0,30	0,28
100	0,22	0,28	0,006	0,17	0,26	0,22
150	0,16	0,21	0,004	0,12	0,19	0,17
200	0,12	0,16	0,003	0,09	0,15	0,13

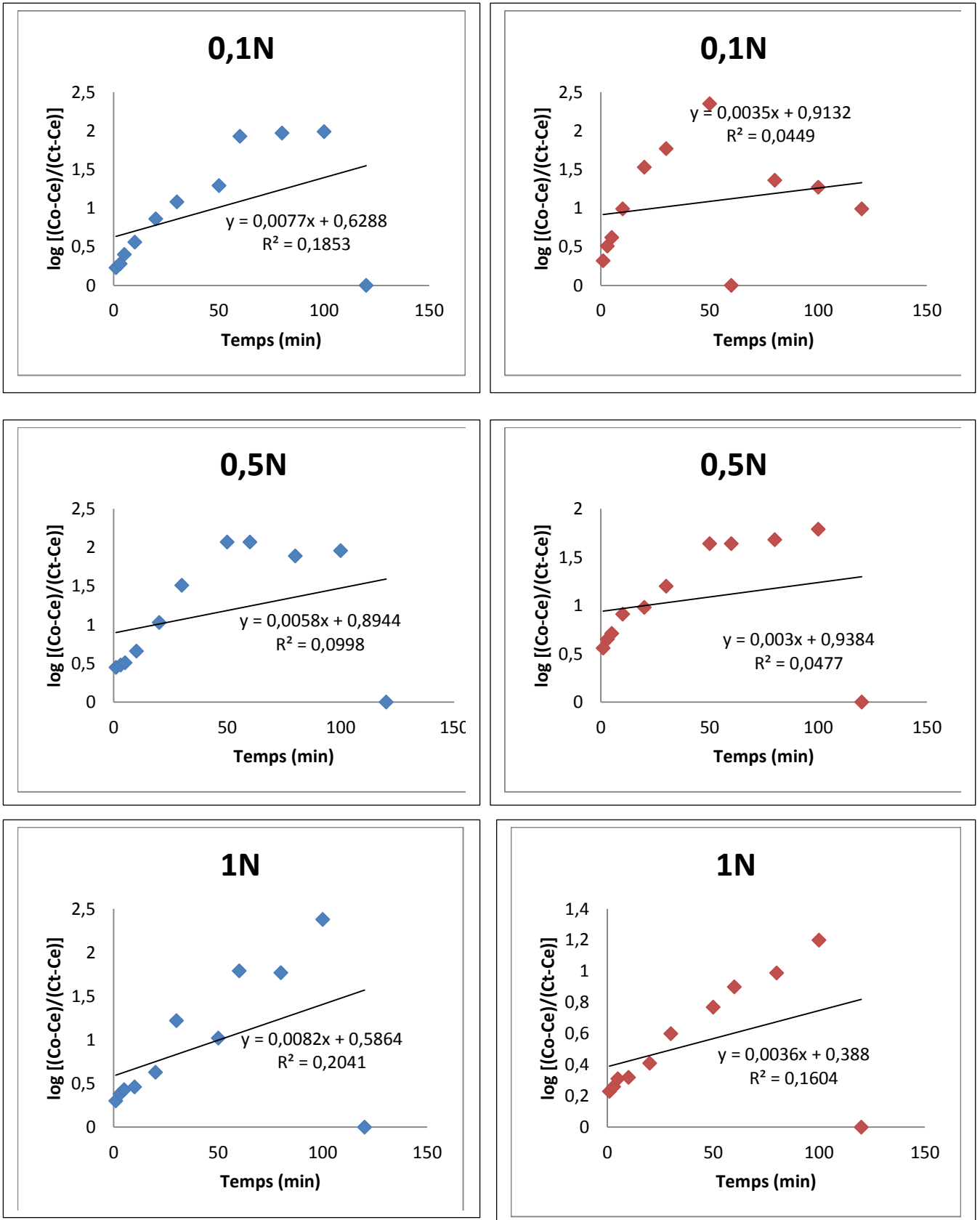
**Tableau 18 : Détermination du facteur de séparation de Langmuir pour l'adsorption du VG à 55°C**

	Les boues traitées par HCl			Les boues traitées par NaOH		
	0.1N	0.5N	1N	0.1N	0.5N	1N
C (mg/l)	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>	R <sub>L</sub>
10	0,76	0,68	0,72	0,78	0,83	0,76
20	0,61	0,51	0,57	0,64	0,71	0,61
40	0,44	0,34	0,40	0,47	0,55	0,45
60	0,34	0,26	0,31	0,37	0,45	0,35
80	0,28	0,21	0,25	0,30	0,38	0,28
100	0,24	0,17	0,21	0,26	0,26	0,22
150	0,17	0,12	0,15	0,19	0,25	0,17
200	0,13	0,09	0,11	0,15	0,20	0,13

## *ANNEXE I*

---

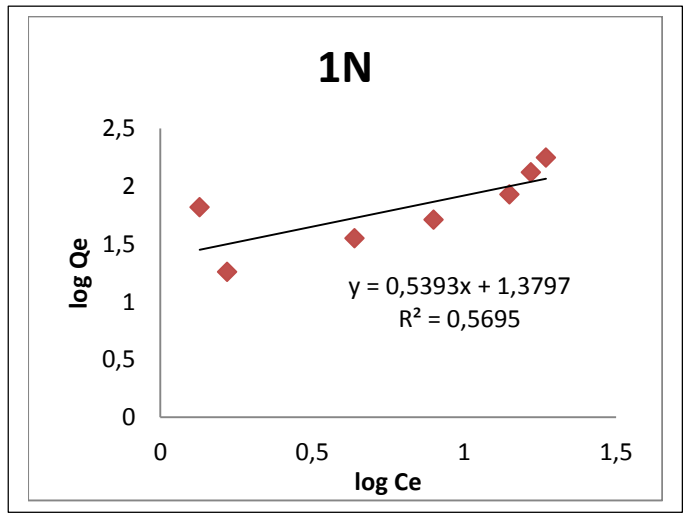
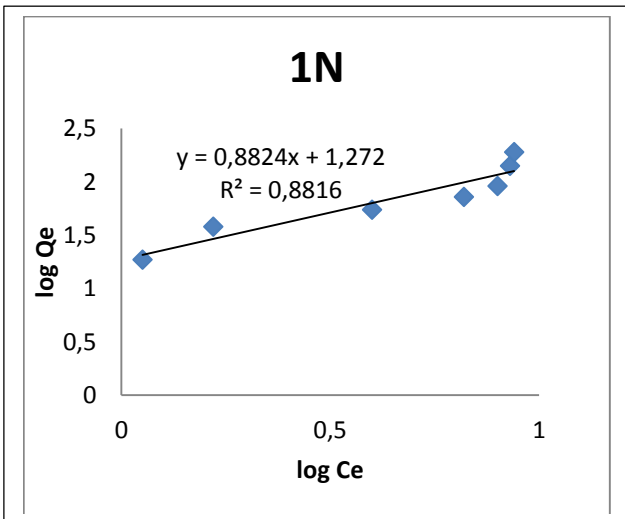
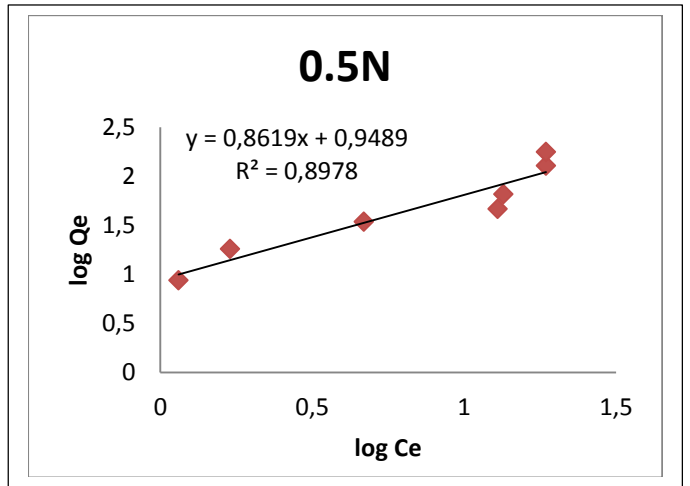
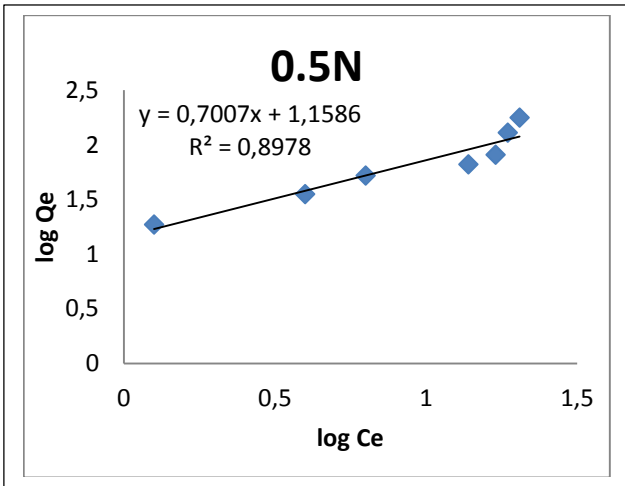
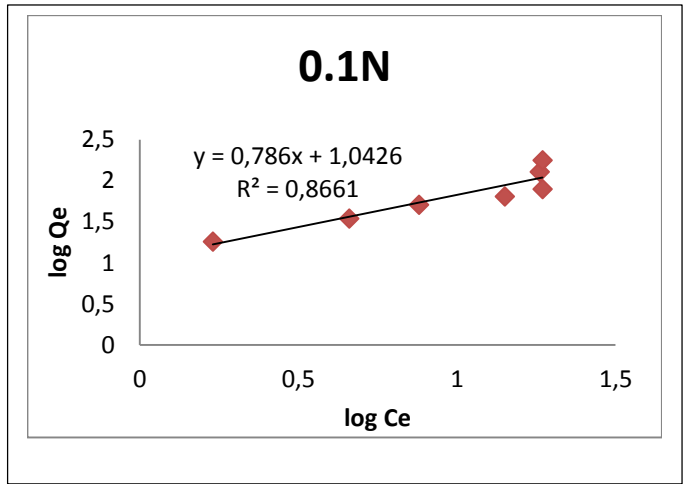
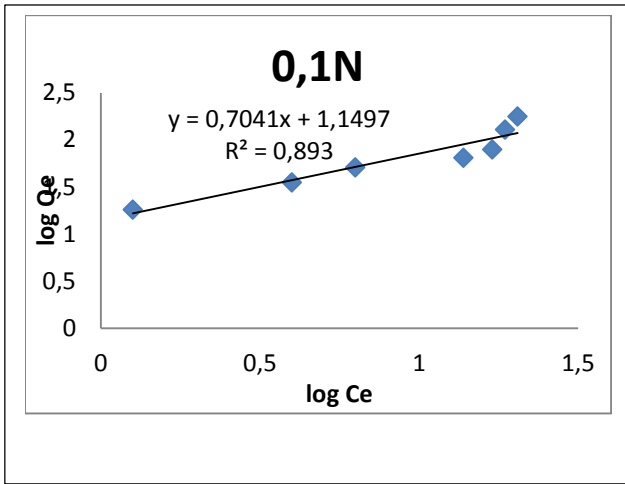
## ANNEXE II



**Figure 1 :** Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du VG par les boues traitées par HCl.

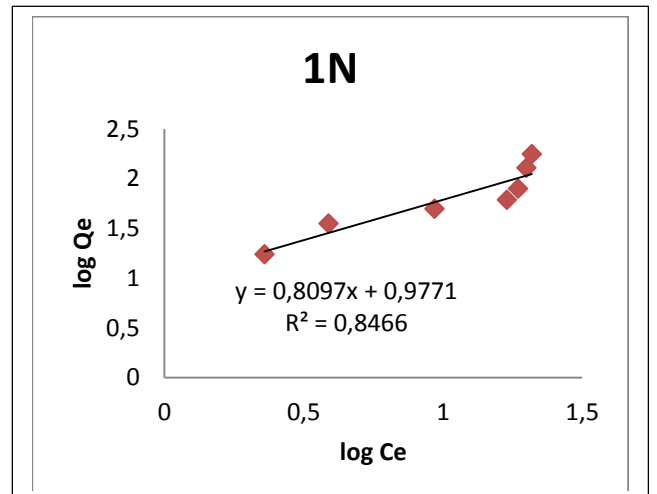
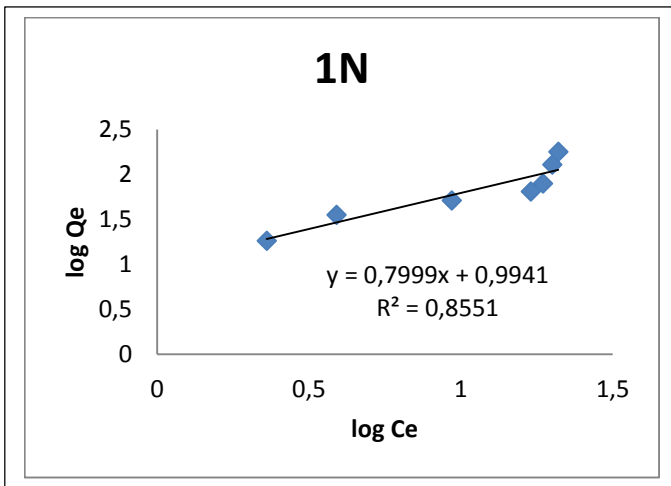
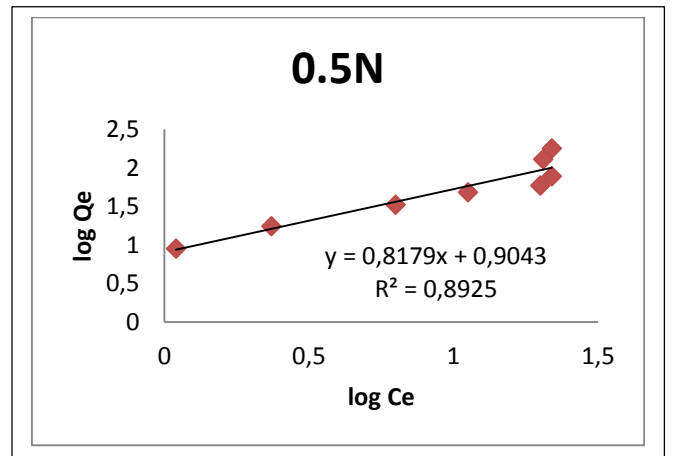
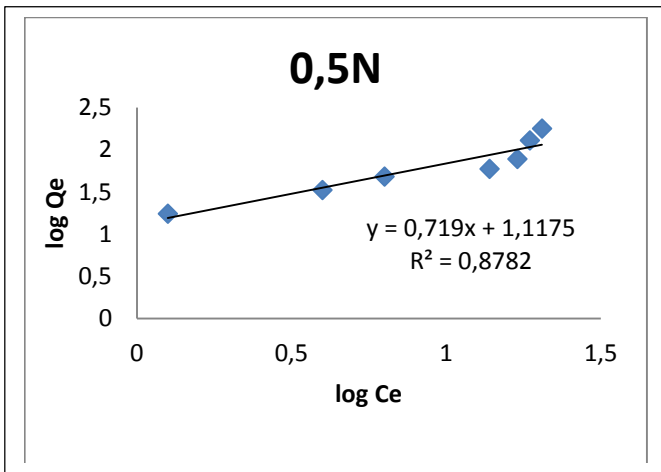
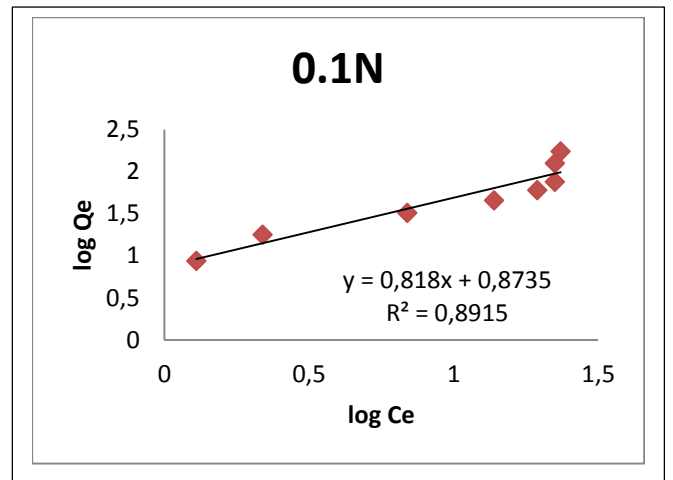
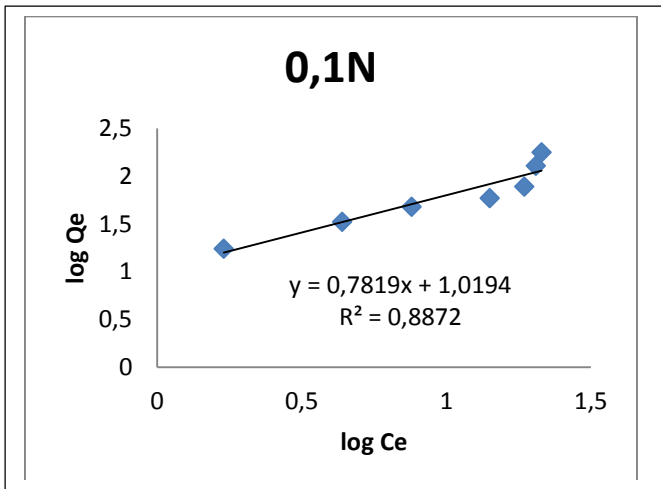
**Figure 2 :** Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption du VG par les boues traitées par NaOH.

## ANNEXE II



**Figure 3 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VG à 25°C par les boues traitées par HCl.

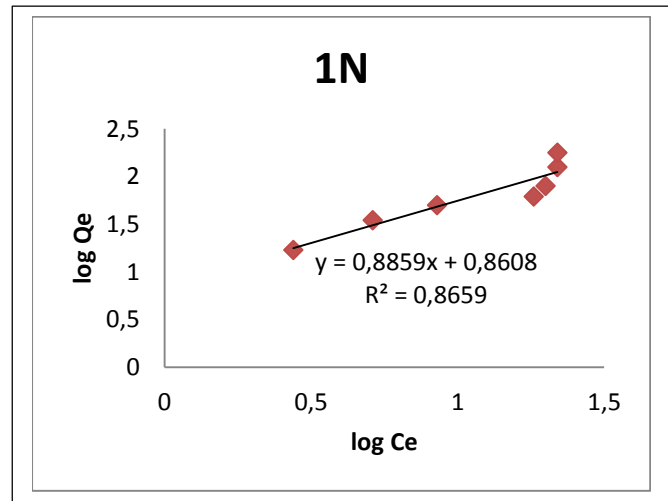
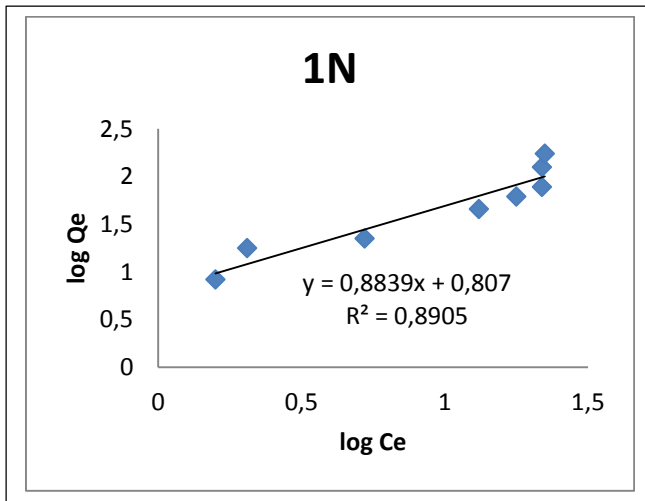
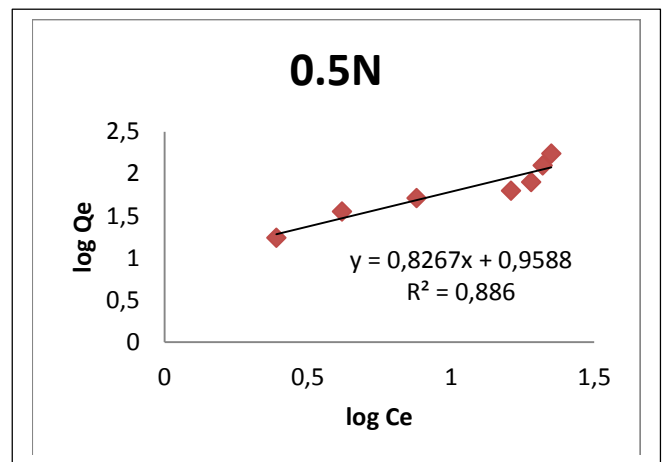
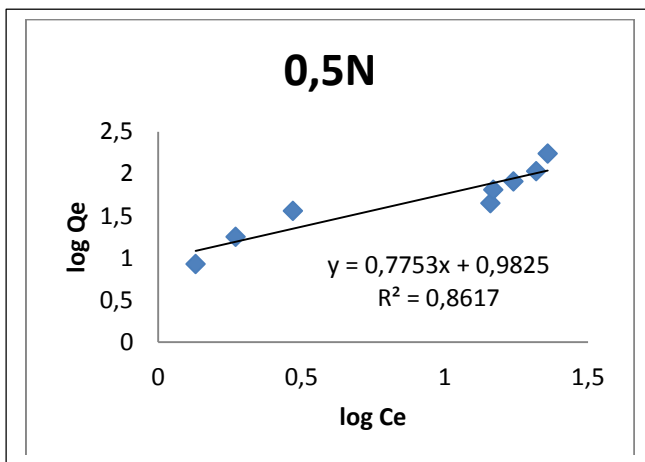
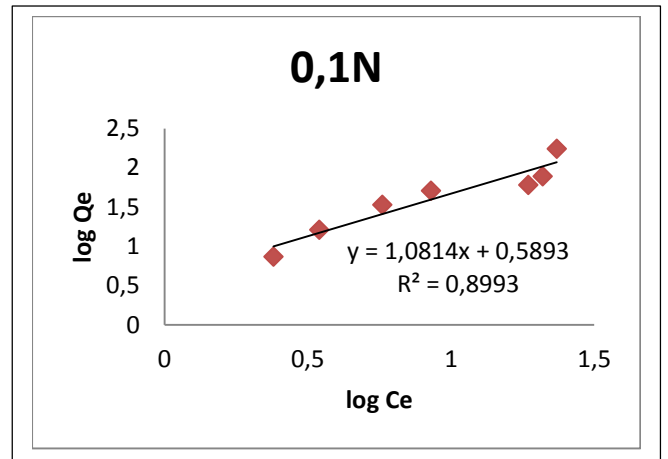
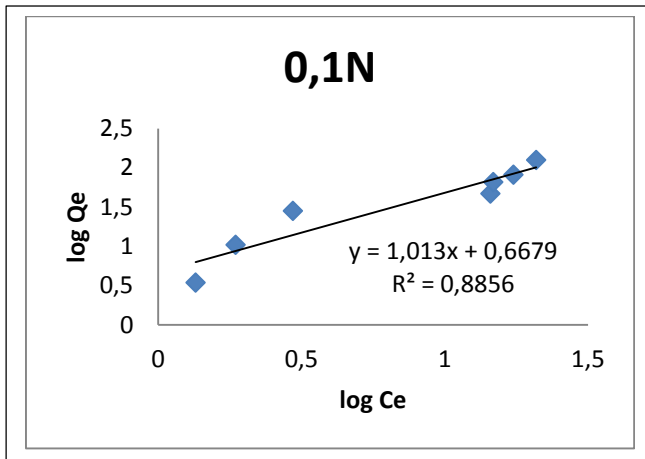
**Figure 4 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VG à 25°C par les boues traitées par NaOH.



**Figure 5 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VG à 45°C par les boues traitées par HCl.

**Figure 6 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du VG à 45°C par les boues traitées par NaOH.

## ANNEXE II



**Figure 7 :** Application du model de Frenlich pour l'adsorption du VG à 55°C par les boues traitées par HCl.

**Figure 8 :** Application du model de Frenlich pour l'adsorption du VG à 55°C par les boues traitées par NaOH.



## Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption du colorant violet de gentiane VG sur les boues issues d'un traitement des eaux usées de la STEP de Tiaret, ces boues sont effectuées un traitement par une base (NaOH) et un acide (HCl) à différentes concentrations (0.1N, 0.5N et 1N), afin de mettre en évidence leur potentiel comme adsorbant à faible coût pour le traitement des eaux colorées. L'influence des divers paramètres a été étudiée. Le rendement de l'adsorption du VG est maximal pour un rapport =1, pH = 7 et un temps de contact de 30min. L'adsorption du colorant sur les boues est décrite parfaitement par une cinétique du pseudo-second-ordre. La capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle mathématique de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Donc, les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux « les boues », en matière de dépollution des milieux aqueux contaminés par les colorants organiques.

**Mots-clés :** Adsorption; Violet de gentiane; Les boues; Paramètres d'adsorption.

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة خاصية الادمصاص الحيوي (Adsorption) لملون البنفسجي جنسيانا (VG) باستعمال الاوحال المستخرجة من محطة الصرف الصحي لولاية تيارت، لقد تمت معالجة خاصة لهذه الاوحال قبل استعمالها وذلك بواسطة حمض (HCl) وقاعدة (NaOH) بتركيز مختلفة، من اجل معرفة مدى فعاليتها في عملية امتصاص التلوث في مياه التصريف الملوثة بالاصباغ.

قد أجريت الاختبارات المخبرية على ملون البنفسجي جنسيانا (VG) باستعمال الاوحال المعالجة، والتي أظهرت القضاء على التلوث خلال 30 دقيقة الأولى. كما تم دراسة أثر المعاملات الأخرى والتي بينت مدى توافق النموذج الرياضي الخاص بلانغمير (Langmuir) مع العملية المدروسة. تشير الدراسة على فاعلية مادة هذه الاوحال في إزالة التلوث من البيئات المائية الخاضعة للتلوث من خلال الأصباغ.

**الكلمات المفتاحية:** الادمصاص الحيوي، ملون البنفسجي جنسيانا، الأوحال، النماذج الرياضية.

## Abstract

The objective of this work is the study of the adsorption of the violet dye of gentian VG on the sludge resulting from a wastewater treatment of the STEP of Tiaret, this sludge is carried out a treatment with a base (NaOH) and an acid (HCl) at different concentrations (0.1N, 0.5N and 1N), in order to highlight their potential as a low-cost adsorbent for the treatment of colored water.

The influence of the various parameters was studied. The output of the adsorption of cristal violet is maximum for a report/ratio =1 (m =20mg), pH = 7 and a time of contact of 30min. The adsorption of cristal violet is perfectly described by a pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity determined by the mathematical model of Langmuir. The thermodynamic parameters related to the studied sorbent/adsorbate system indicate that the adsorption process is spontaneous and exothermic. Therefore, the results obtained at the time of this study show the effectiveness of these materials "sludgt", as regards depollution of the aqueous mediums contaminated by the organic dyes.

**Keywords:** Adsorption; Cristal violet ; Sludgt ; Adsorption parameters.