

**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 : "Sciences Biologiques"**

**Spécialité : "Microbiologie Appliquée à l'environnement "**

Présenté et soutenu publiquement par :

**- M<sup>lle</sup> *DELLAL LOUIZA***

**Etude comparative de biosorption du violet de gentiane  
et de la fuchsine par les lichens « Cladonia Foliacéa ».**

**JURY :**

**-Président : Mr. SASSLM**

**-Promoteur : Mr. KADLS**

**Année universitaire : 2016–2017**

# 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.

Tous d'abord je remercie mon grand dieu de m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

J'exprime mes profonds remerciements et ma vive reconnaissance à mon encadreur Mr. KADI Samir pour avoir dirigé ce travail, pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordée, pour sa disponibilité, ses compétences en chimie et son professionnalisme. Je tiens également à le remercier pour avoir relu attentivement ce manuscrit et pour le temps qu'il a consacré à redonner de la rigueur à cet écrit.

Je remercie Mr SASSI Mohamed et Mr BOUSSOUM Mohamed pour avoir bien voulu juger ce modeste travail et accepter de faire partie de ce jury.

Je tiens aussi à remercier Mr Ait HAMMOU notre chef de département pour son soutien et ses encouragements.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

- ❖ *À mes chers parents Kader et Farida 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.*
- ❖ *À mes aimables sœurs Sarah et Farah ainsi que son époux Ali et leurs fils Wassimo.*
- ❖ *À mon cher frère Khaled, que dieu t'assiste.*
- ❖ *À mon très cher grand père, Que Dieu bénisse son âme et fait le reste du Paradis.*
- ❖ *À ma très chère grande mère, À la mémoire de la grande dame qui a tant sacrifié pour nous.*
- ❖ *À ma chère tante Scraya, ainsi son époux mon cher oncle Mohamed, Vous avez toujours été présents pour les bons conseils. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle. Veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.*
- ❖ *À tous les membres de ma famille, petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection. À tous mes très chères ami (e)s et mes collègues de l'université Ibn-khaldoun de Taret.*

## ***Liste des tableaux***

<b><i>Tableau 01 : Caractéristiques des colorants étudiés.....</i></b>	<b><i>2</i></b>
<b><i>Tableau 02 : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>18</i></b>
<b><i>Tableau 03 : Constantes cinétiques de modèle du pseudo second ordre du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>20</i></b>
<b><i>Tableau 04: Constantes de diffusion intra-particulaire et valeurs limites de la diffusion de violet de gentiane et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>21</i></b>
<b><i>Tableau 05 : Constantes cinétiques du modèle de diffusion de Boyd du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>22</i></b>
<b><i>Tableau 06 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.....</i></b>	<b><i>26</i></b>
<b><i>Tableau 07 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>28</i></b>
<b><i>Tableau 08 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>30</i></b>
<b><i>Tableau 09: Paramètres du modèle de Temkin du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>32</i></b>
<b><i>Tableau 10 : Paramètres du modèle de D-R du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>33</i></b>
<b><i>Tableau 11: Paramètres du modèle Redlich-Peterson.....</i></b>	<b><i>36</i></b>
<b><i>Tableau 12: Paramètres du modèle de Toth.....</i></b>	<b><i>39</i></b>
<b><i>Tableau 13: Paramètres du modèle de Sips.....</i></b>	<b><i>41</i></b>
<b><i>Tableau 14 : Paramètres du modèle de Khan.....</i></b>	<b><i>43</i></b>
<b><i>Tableau 15: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VG et de la fuchsine.....</i></b>	<b><i>44</i></b>

## *Liste des figures*

<b>Figure I-1 :</b> Protocole expérimental .....	05
<b>Figure II-1:</b> Spectres FTIR des lichens :Cladonia Foliacéa,(b) Cladonia Foliacéa –VG, (c) Cladonia Foliacéa – fuchsine.....	12
<b>Figure II-2:</b> l'évolution de l'absorbance de VG en fonction de la longueur d'onde.....	13
<b>Figure II-3:</b> l'évolution de l'absorbance de la fuchsine en fonction de la longueur d'onde. ....	13
<b>Figure II-4:</b> Courbe d'étalonnage du VG.....	13
<b>Figure II-5 :</b> Courbe d'étalonnage de la fuchsine. ....	13
<b>Figure II-6:</b> Influence du rapport S/L sur l'adsorption de VG et de la fuchsine par les lichens.....	14
<b>Figure II-7:</b> l'effet de pH sur l'adsorption du VG et de la fuchsine par les lichens.....	15
<b>Figure II-8:</b> l'effet du temps de contact sur la fixation du VG et de la fuchsine par les lichens.....	16
<b>Figure II-9:</b> Rendement d'élimination du VG et de la fuchsine par les lichens.....	17
<b>Figure II-10:</b> Application du modèle de Pseudo second ordre à l'adsorption du VG par les lichens.....	19
<b>Figure II-11:</b> Application du modèle de Pseudo second ordre à l'adsorption de la fuchsine par les lichens. ....	19
<b>Figure II-12:</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du VG par les lichens .....	21
<b>Figure II-13:</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de la fuchsine par les lichens.....	21
<b>Figure II-14:</b> Les Isothermes d'adsorption du VG à 25,40 et 55°C.....	24
<b>Figure II-15:</b> Les isothermes d'adsorption de la fuchsine à 25,40 et 55°C.....	24
<b>Figure II-16:</b> Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG par les lichens à (25,40 et 55°C). ....	27
<b>Figure II-17:</b> Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG par les lichens à (25,40 et 55°C). ....	27
<b>Figure II-18 :</b> Représentation graphique de facteur de séparation $R_L$ de VG. ....	29
<b>Figure II-19:</b> Représentation graphique de facteur de séparation $R_L$ de la fuchsine.....	29
<b>Figure II.20 :</b> Application du modèle de Témkin à l'adsorption du VG par les lichens à (25, 40 et 55°C). ....	32
<b>Figure II.21:</b> Application du modèle de Temkin à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à (25, 40 et 55°C). ....	32
<b>Figure II-22 :</b> Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les lichens à 25,40 et 55°C.....	35
<b>Figure II-23 :</b> Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C. ....	35
<b>Figure II-24 :</b> Application du modèle de Toth à l'adsorption du VG par les lichens à 25,40 et 55°C.....	38

<b>Figure II-25:</b> Application du modèle de Toth à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C. ....	38
<b>Figure II-27:</b> Application du modèle de Sips à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C. ....	40
<b>Figure II-26:</b> Application du modèle de Sips à l'adsorption du VG par les lichens à 25,40 et 55°C. ....	40
<b>Figure II-28 :</b> Application du modèle de Khan à l'adsorption de VG par les lichens à 25,40 et 55°C. ....	42
<b>Figure II-29 :</b> Application du modèle de Khan à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C. ....	42
<b>Figure II-30:</b> Thermodynamique d'adsorption de VG. ....	44
<b>Figure II-31:</b> Thermodynamique d'adsorption de la fuchsine. ....	44

## *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.

**F** : Fraction de soluté à l'équilibre.

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

**HCl** : Acide chlorhydrique.

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

**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (min<sup>-1</sup>).

**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.

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

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

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

**N** : Normalité.

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

**nm** : Nanomètre.

**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.

**T** : Température de milieu en degré Kelvin.

**V** : volume de la solution (L).

**VG** : Violet de gentiane.

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

**$\Delta H$**  : Enthalpie (Joule/mole.k).

**$\Delta S$**  : Entropie (joule/mole).

**$\beta$** : Coefficient d'hétérogénéité.

# Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I: Matériels et méthodes

<b>I.1. Objectif de travail</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2. Date et lieu de travail</b> .....	<b>2</b>
<b>I.3. Matériels et Méthodes</b> .....	<b>2</b>
I.3.1. Matériels utilisés .....	2
I.3.1.1. Colorants étudiés .....	2
I.3.1.2. Appareillage .....	2
I.3.1.3. Réactifs et Etalons :.....	3
I.3.2. Méthodes de Caractérisation du biosorbant.....	3
I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge (IRTF) .....	3
I.3.3. Méthodes instrumentales d'analyse .....	4
I.3.3.1. pH-métrie .....	4
I.3.3.2. Spectrophotométrie UV/Visible .....	4
<b>Protocole expérimental</b> :.....	<b>5</b>
<b>I.4. Méthodologie expérimentale</b> .....	<b>6</b>
I.4.1. Traitement du biosorbant .....	6
I.4.2. Préparation des solutions mères de colorants .....	6
I.4.3. Paramètres influençant l'adsorption .....	6
I.4.3.1. Rapport solide/liquide (S/L).....	6
I.4.3.2. l'effet du pH .....	7
I.4.3.3. Etude cinétique (temps de contact) .....	7
I.4.3.4. L'effet de la concentration .....	8
I.4.3.5. Influence de la température .....	8

Chapitre II: Résultats et discussion

<b>II.1. Méthodes de Caractérisation des matériaux</b> .....	<b>11</b>
II.1.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier .....	11
<b>II.2. Fixation de la longueur d'onde spécifique</b> : .....	<b>12</b>
<b>II.3. Courbe d'étalonnage</b> .....	<b>13</b>
<b>II.4. Paramètres influençant l'adsorption</b> .....	<b>14</b>
II.4.1. Le rapport solide-Liquide .....	14
II.4.2. L'effet de pH : .....	15
II.4.3. Temps de Contact .....	15
II.4.3.1 Rendement d'élimination des colorants.....	17

<b>II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption .....</b>	<b>17</b>
II.5.1. Modèle de Pseudo premier ordre (PPO).....	17
II.5.2. Modèle du pseudo second-ordre (PSO).....	19
II.5.3. Modèle de Diffusion intra-particulaire .....	20
II.5.4. Modèle de Diffusion de Boyd .....	22
<b>II.6. Modélisation de l'équilibre d'adsorption : (Isothermes d'adsorption) .....</b>	<b>23</b>
II.6.1. Modèles à deux paramètres (Modèles linéaires) .....	25
II.6.1.1 Modèle de Langmuir .....	25
II.6.1.2. Modèle de Freundlich .....	29
II.6.1.3. Modèle de Temkin .....	30
II.6.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	33
II.6.2. Modèles à trois paramètres (modèles non linéaires) : .....	34
II.6.2.1. Modèle de Redlich-Peterson .....	34
II.6.2.2. Modèle de Toth .....	37
II.6.2.3. Modèle de Sips .....	39
II.6.2.4. Modèle de Khan.....	41
<b>II.7. Thermodynamique d'adsorption .....</b>	<b>43</b>
Conclusion générale .....	47
Références bibliographiques	
Annexes	

# **Introduction**

## **générale**

# *Introduction générale*

---

## **Introduction générale**

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leurs éliminations, parmi lesquelles, les procédés d'adsorption.

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants qui est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation[1]. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants à faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un biosorbant naturel le lichen « *Cladonia Foliacéa* ». donc nous nous sommes intéressés par cette étude au phénomène de biosorption.

La bio sorption représente une alternative pour enlever ces substances organiques; c'est une propriété de certains types de biomasses, vivantes, inactives ou mortes. Elle permet de lier et de fixer les colorants contenus dans une solution aqueuse en faible concentration [2].

Donc, ce travail avait pour objectif, l'étude comparative d'adsorption des colorants cationiques : du violet de gentiane (VG) et de la fuchsine par les lichens. Ainsi, notre recherche comporte trois volets : Le premier s'est axé sur la caractérisation de cette espèce par certaines méthodes telles que l'analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Tandis que, dans le deuxième volet, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de divers paramètres tels que, le pH, le rapport S/L, le temps de contact, la concentration initiale en biosorbat et l'effet de la température.

La dernière partie sera consacrée à l'étude de la cinétique et l'isotherme d'adsorption des deux colorants sur le matériau adsorbant : une modélisation cinétique et isotherme suit chaque étude en utilisant différents modèles proposés dans la littérature.

# **Chapitre I:**

## **Matériels**

### **et méthodes**

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

L'objectif principal de notre travail est d'évaluer la capacité d'adsorption des lichens ; plus particulièrement de l'espèce lichénique « Cladonia Foliacéa » vis-à-vis des deux colorants, le violet de gentiane (VG) et la fuchsine qui sont à caractère cationique. Une étude cinétique et thermodynamique du phénomène d'adsorption sera également abordée. La biosorption a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible.

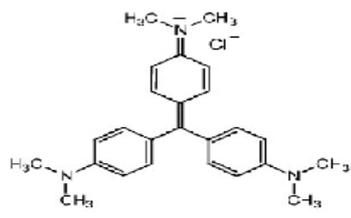
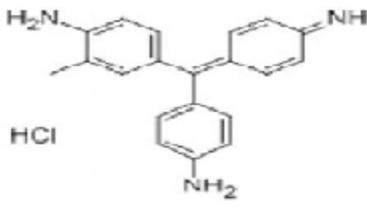
**I.2. Date et lieu de travail :**

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires de technologie alimentaire, d'écologie animale, science du sol de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université Ibn-khaldoun-Tiaret.

**I.3. Matériels et Méthodes :****I.3.1. Matériels utilisés :****I.3.1.1. Colorants étudiés :**

Les colorants étudiés sont la Fuchsine et le violet de gentiane (VG) à caractère cationique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 01 :

**Tableau 01** : Caractéristiques des colorants étudiés.

Colorants	Violet de gentiane (VG)	Fuchsine
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$	$C_{20}H_{20}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	407.979	337.86
$\lambda$ max	560	550
T° de fusion	215°C (décomposition)	235°C (décomposition)
Solubilité	4 g.l <sup>-1</sup> (eau,25°C)	2650 mg.l <sup>-1</sup> d'eau a 25°C
Structure chimique		

**I.3.1.2.Appareillage :**

- Bain marie secoueur (GFL)
- pH mètre (HANNA)
- Centrifugeuse (HettichUNIVERSAL2S)
- Balance (KERN)
- Agitateur magnétique(Stuart)
- Spectrophotomètre (UV/Visible)(VWR)

**I.3.1.3.Réactifs et Etalons :**

- Violet de gentiane (VG).
- Fuchsine.
- Acide chlorhydrique (HCl) .....(0.1N).
- l'hydroxyde de sodium (NaOH).....(0.1N).
- Eau distillée.

**I.3.2. Méthodes de Caractérisation du biosorbant :****I.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge :**

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du dernier siècle et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950 [3]. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quelques soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a une absorption d'énergie électromagnétique.

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. La spectroscopie IR est fondée sur le principe que les molécules absorbent des fréquences qui sont caractéristiques de leur structure. Ces absorptions sont des fréquences résonantes, c'est-à-dire la fréquence de la

radiation absorbée correspond à l'énergie de transition de la liaison vibrante. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons.

### **I.3.3. Méthodes instrumentales d'analyse :**

#### **I.3.3.1. 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 commerciales de pH 4 et 7.

#### **I.3.3.2. 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 l/g cm ;

L : Longueur de la cellule (la cuve) en cm ;

C : Concentration de la solution g/l.

Protocole expérimental :

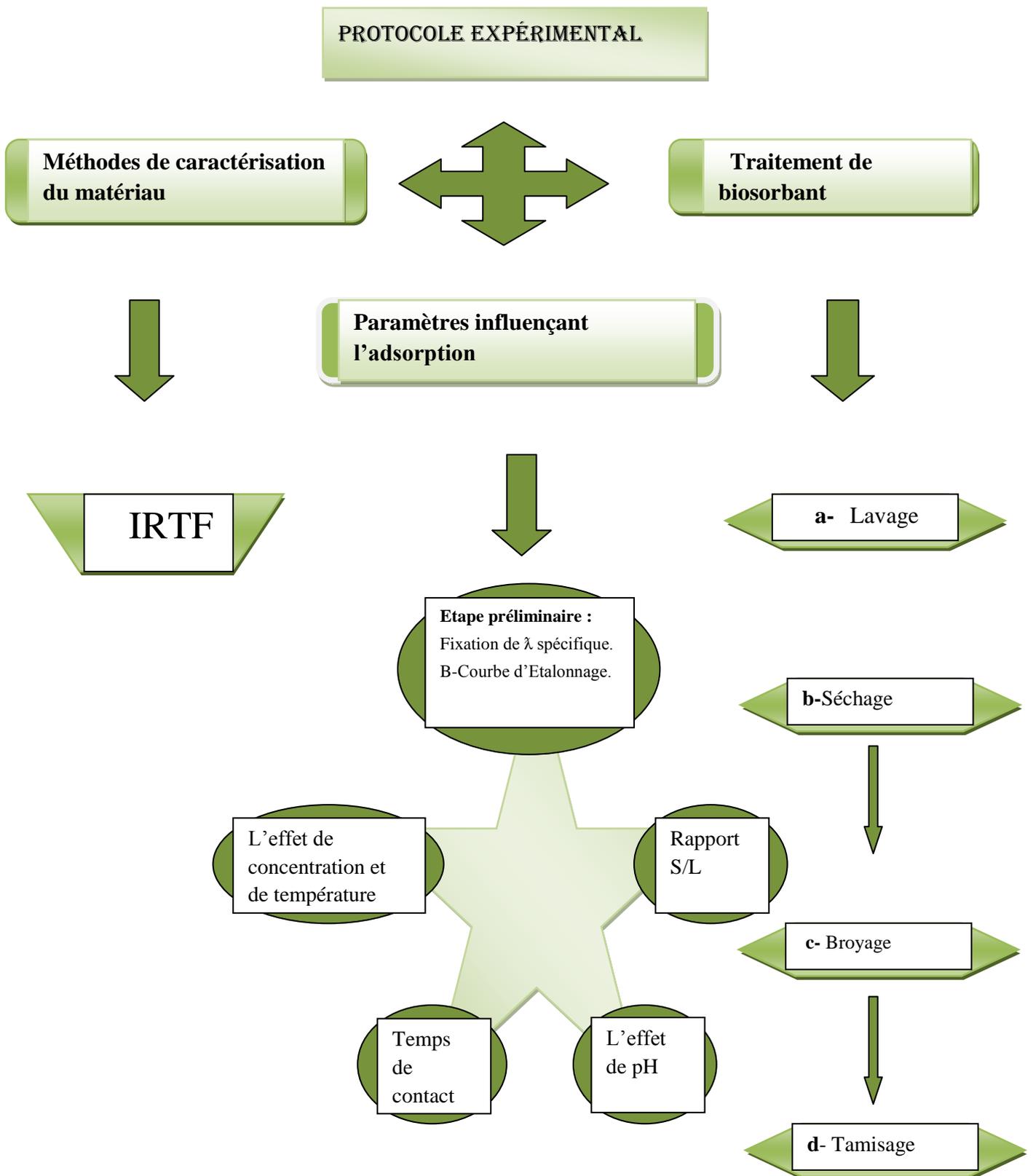


Figure I-1 : Protocole expérimental.

**I.4. Méthodologie expérimentale :****I.4.1. Traitement 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 thalles en étuve à 60°C pendant 12h.

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

**d- Tamisage** : par un tamis d'épaisseur de pores de 100 $\mu$ .

**I.4.2. Préparation des solutions mères de colorants :**

Des solutions mères de la fuchsine et du violet de gentiane avec une concentration de 40mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de la fuchsine ou VG 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 et de la fuchsine ont été étudiées sur les matériaux qui présentent une grande surface spécifique.

**I.4.3. Paramètres influençant l'adsorption :**

L'adsorption des polluants organiques sur un matériau solide tel que les lichens 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 étudié au cours de ce travail l'influence de cinq paramètres suivants : le rapport solide/liquide, le pH , le temps de contact, la température et la concentration initiale en colorants.

**I.4.3.1. Rapport solide/liquide : (S/L)**

Pour étudier l'influence du rapport solide/liquide sur l'adsorption du violet de gentiane et de la fuchsine par les lichens, en utilisant 20ml de colorants de concentration 40mg/l et on fait varier la masse de lichens de 20mg à 200mg sous agitation et à une température ambiante de 25°C, le matériau est ensuite séparé par centrifugation et les surnagent sont dosés à 550 nm pour la fuchsine et 560nm pour le violet de gentiane.

On peut déterminer la masse de biosorbant nécessaire pour chaque rapport à partir de la formule suivante :

$$R(S/L) = \frac{m}{v}$$

Où:

m : La masse de biosorbant.

v : Le volume du colorant.

#### I.4.3.2. l'effet du pH :

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. Il a un effet sur la quantité adsorbée ; il peut changer :

1-la charge de la surface de l'adsorbant.

2-le degré d'ionisation de l'adsorbat.

3-le degré de la dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [4].

L'adsorption des colorants par les lichens a été examinée à différents pH (2 à 10) en appliquant le mode opératoire suivant : à une température de 25°C et un volume de 20ml de colorants, nous ajoutons sous agitation une masse de lichen de 20mg et en faisant varier le pH de la solution par l'ajout des solutions de HCl à 0.1N ou de NaOH à 0.1N selon la valeur de pH désirée. Après agitation et centrifugation, les surnageants sont dosés par UV-Visible.

#### I.4.3.3. Etude cinétique (temps de contact) :

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. 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 lichens 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 lichens à différents temps de contact en mesurant la concentration résiduelle par Spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 550nm pour la fuchsine et de 560nm pour le violet de gentiane.

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'adsorbant en (mg/l).

**C<sub>e</sub>** : La concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbant 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 ou de la fuchsine fixé.

#### **I.4.3.4. L'effet de la concentration :**

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 lichens avec 20ml de solution de colorants de concentration différentes (10,20,40,60,80,100,150,200,300 et 400mg/l) durant un temps de contact égal à 1heure et un pH égal à 7 pour les deux colorants., le matériau est ensuite séparé par centrifugation et les surnagent sont dosés à 550nm pour la fuchsine et à 560nm pour le violet de gentiane (VG).

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

La température est un facteur important qui peut influencer sur l'adsorption des composés organiques tels que les colorants comme il peut influencer sur la surface des adsorbants tels que les lichens. Son importance ne se limite pas uniquement au besoin de comprendre comment elle affecte l'adsorption et la désorption mais l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus permet d'accéder à des informations thermodynamiques utiles à savoir, les constantes d'équilibres, les enthalpies et entropies, pouvant être estimés

à partir de la modélisation des résultats expérimentaux avec des modèles théoriques adéquats [5].

L'effet de la température sur la fixation des colorants sur les lichens a été étudié à des températures comprises entre 25, 40 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 400mg/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 60min.

**Chapitre II:**  
**Résultats**  
**et discussion**

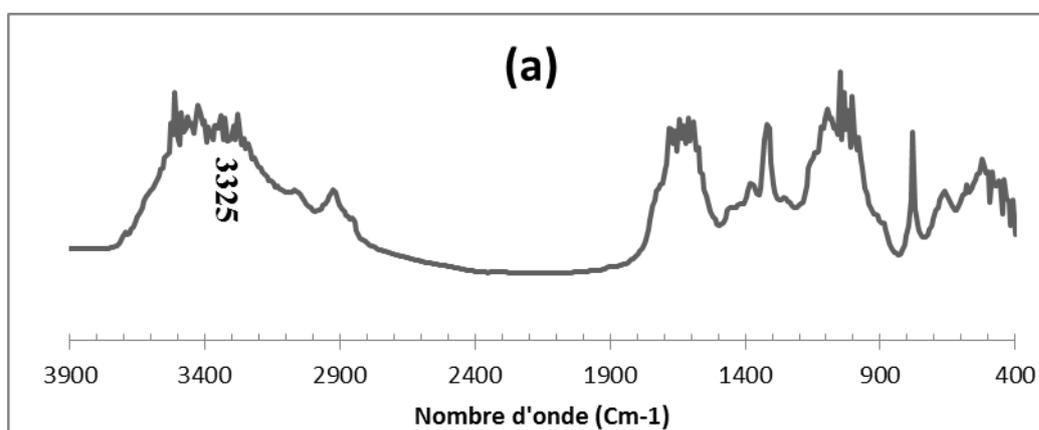
## II.1. Méthodes de Caractérisation des matériaux

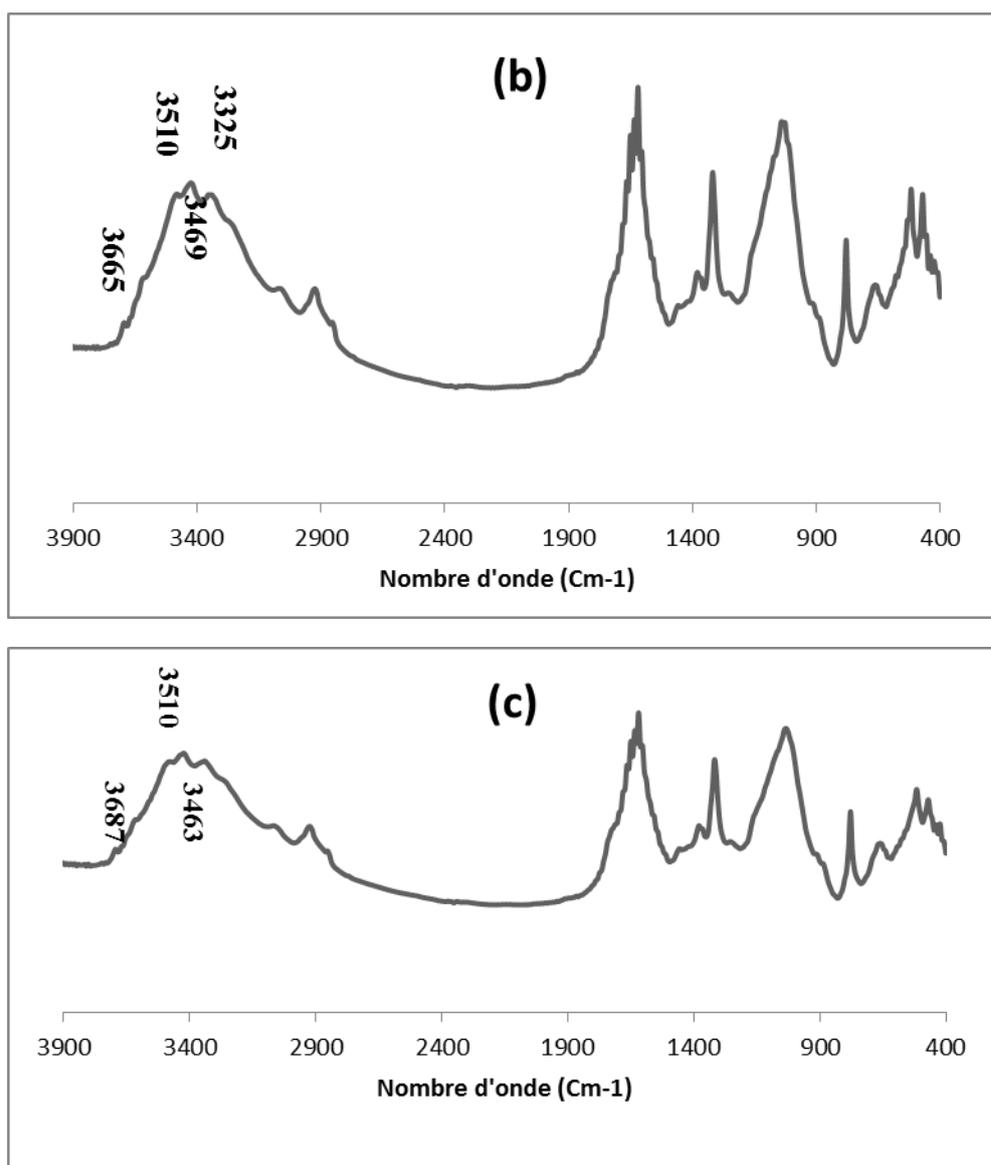
### II.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : (FTIR)

La spectroscopie IR est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [6]. L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au laboratoire de chimie 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 $\text{cm}^{-1}$ . Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Les spectres FTIR de « Cladonia Foliacéa » avant et après la biosorption des deux colorants sont présentés sur la figure II-1.

Les spectres des lichens mettent en évidence des bandes dans la région 3665–3000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyle et N-H. La bande à 1620 $\text{cm}^{-1}$  est affectée aux vibrations d'élongation (stretching) du groupe carboxyle (-C=O). Les bandes entre 1650 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C=C. Les bandes observées à 1010-1149  $\text{cm}^{-1}$  ont été affectées aux vibrations d'élongation de CO d'alcools et d'acides carboxyliques. Les pics observés entre 2908, 2916  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués au groupe C-H. Pour les spectres infrarouges (b) et (c), on remarque la disparition de certaines bandes dans le domaine 3510-3378  $\text{cm}^{-1}$  et l'intervalle de 1650 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Cela peut s'expliquer par la fixation des colorants cationique sur notre biosorbant.

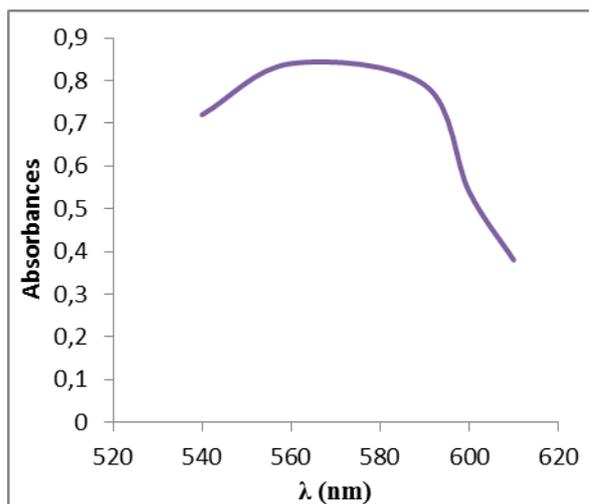




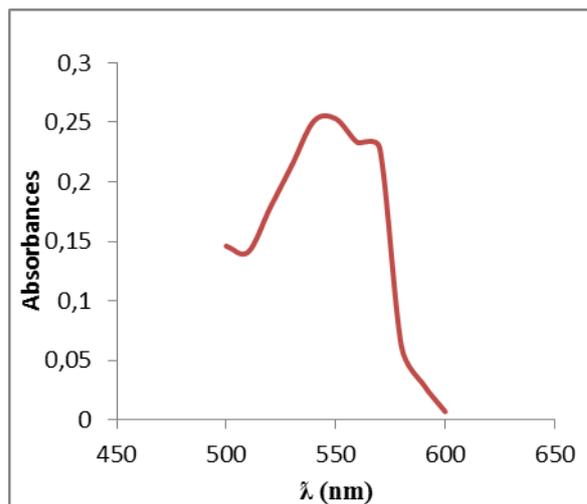
**Figure II-1:** Spectres FTIR des lichens : (a) Cladonia Foliacéa,(b) Cladonia Foliacéa –VG, (c) Cladonia Foliacéa – fuchsine.

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

Les spectres d'absorption en UV-Visible (figure II-2 et II-3) du VG et de la fuchsine ont été obtenus par un balayage spectral, entre 500 et 600 nm, d'une solution de colorant à 10mg/l.ces spectres montrent bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du violet de gentiane qui est de l'ordre de 560nm et celle de la fuchsine qui est de l'ordre de 550nm.



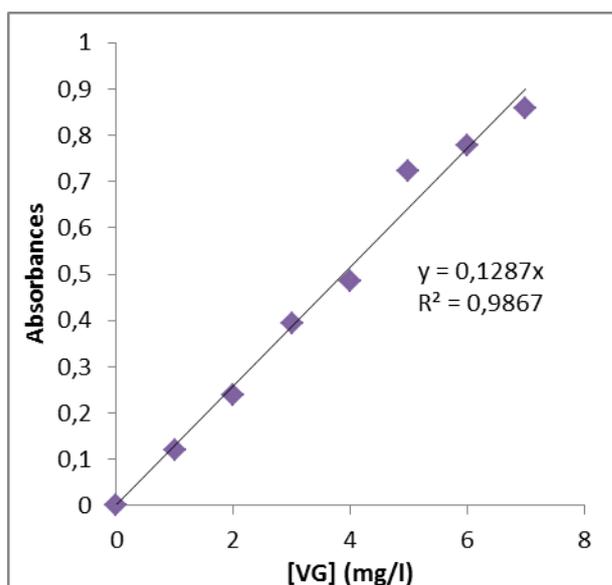
**Figure II-2:** l'évolution de l'absorbance du VG en fonction de la longueur d'onde.



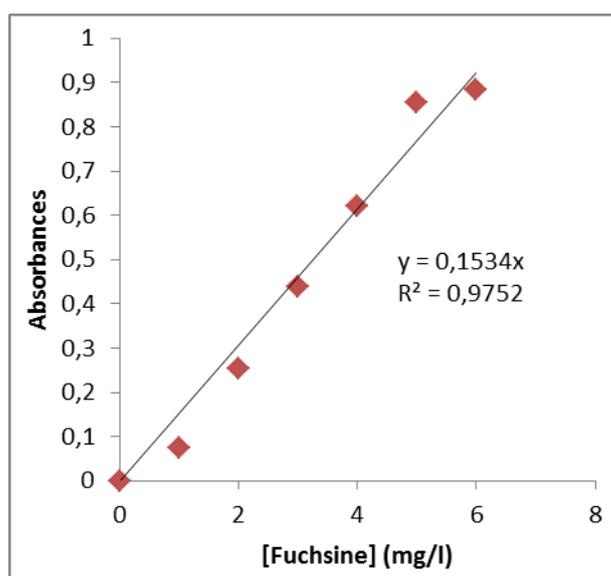
**Figure II-3:** l'évolution de l'absorbance de la fuchsine en fonction de la longueur d'onde.

### II.3. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage des deux colorants a été obtenue en employant des solutions de colorants (le violet de gentiane (VG) ou de la fuchsine) de concentration comprises entre 1 et 10 mg/l. Les figures II-4 et II-5 indiquent une relation linéaire entre la densité optique et la concentration avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,99$  pour le VG et  $R^2 = 0,97$  pour la fuchsine.



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

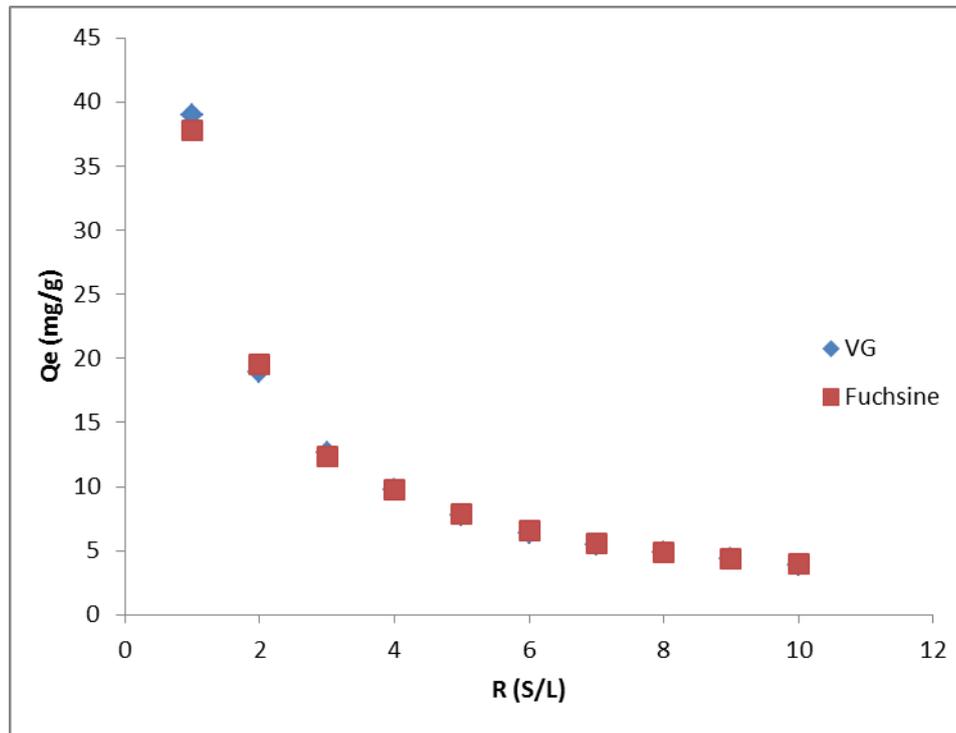


**Figure II-5 :** Courbe d'étalonnage de la fuchsine.

## II.4. Paramètres influençant l'adsorption

### II.4.1. Le rapport solide-Liquide

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans un intervalle de 20 à 200mg ; la figure II-6 reflète l'évolution de la quantité de colorants (VG et la fuchsine) adsorbée à l'équilibre exprimée en mg en fonction du rapport (S/L).



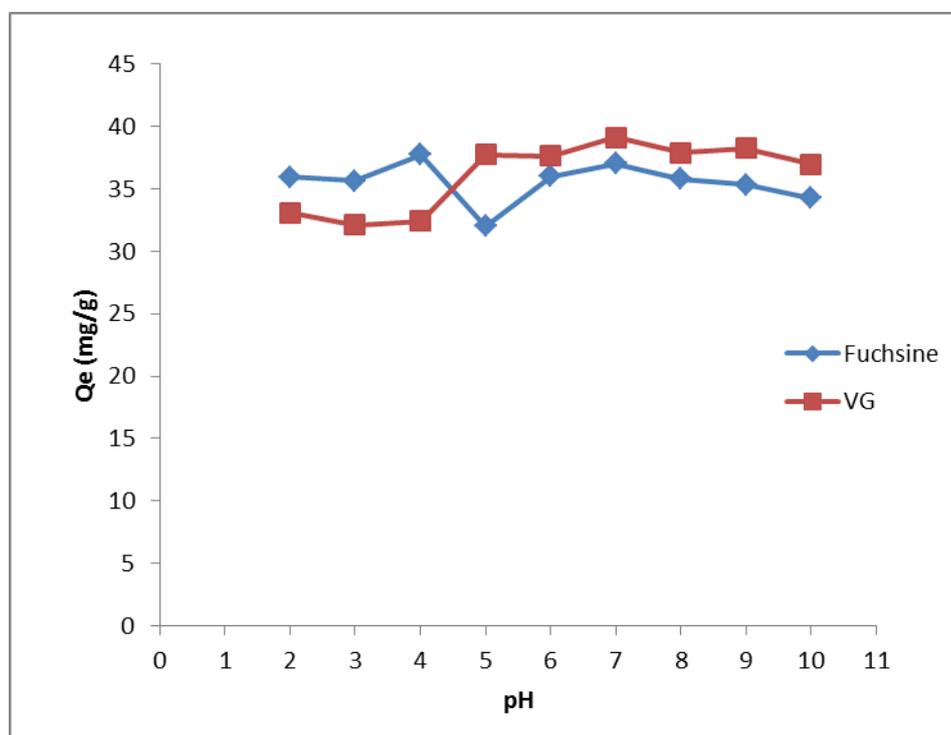
Conditions : V=20ml, C= 40mg/l, T =25°C

**Figure II-6:** Influence du rapport S/L sur l'adsorption du VG et de la fuchsine par les lichens.

D'après les résultats consignés dans la figure II-6, On remarque, une diminution de la quantité adsorbée de la fuchsine et de VG à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration du solide/liquide augmente. La quantité adsorbée à l'équilibre est maximale pour les deux colorants au rapport égal à 1 (m=20mg).donc une masse optimale de 0.20g de lichens est suffisante pour atteindre l'équilibre. L'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de lichens. Cette diminution peut être expliquée par une disponibilité en nombre de liaison actifs sur la surface d'adsorbant.

### II.4.2. L'effet de pH :

Le pH initial est un paramètre important qui doit être prise en considération lors de toute étude d'adsorption, l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 10.



Conditions ;  $v=20\text{ml}$ ,  $C =40\text{mg/l}$ ,  $R (S/L)=1$ ,  $T = 25^\circ$

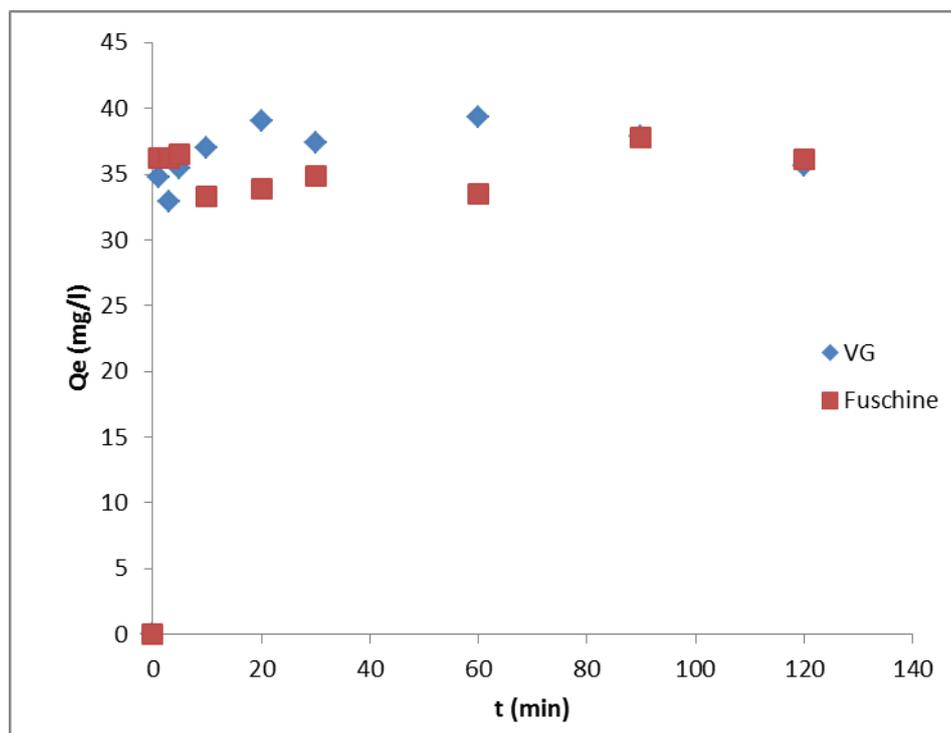
**Figure II-7:** l'effet de pH sur l'adsorption de VG et de la fuchsine par les lichens.

Les résultats présents sur la figure II-7 ont montré que la quantité maximale adsorbée se produit à un pH égal à 7 avec 37,04 mg/g pour la fuchsine et 39,12mg/g pour le VG, pour une concentration de 40mg/l. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH au milieu basique dans le cas du VG. En effet, plus le pH augmente, plus la solution se concentre en radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) libres qui sont susceptible de concurrencer les composés cationiques de colorant sur les sites actifs d'adsorption disponible à la surface de l'espèce lichénique « Cladonia Foliacéa ».

### II.4.3. Temps de Contact :

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants à contrôler. L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Les différents résultats obtenus des deux

colorants sont tracés sous forme de courbe  $Q_e = f(t)$  ; ils sont représentés dans la figure (II-8):



Conditions ;  $v=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ ,  $R(S/L)=1$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$

**Figure II-8:** l'effet du temps de contact sur la fixation de VG et de la fuchsine par les lichens.

L'adsorption des deux colorants, sur le support naturel utilisé « Cladonia Foliacéa », en fonction du temps de contact est présentée dans la figure (II-8). Les concentrations en adsorbant en solution ont été déterminées au cours du temps. Ces deux courbes montrent que dans les mêmes conditions, ces deux colorants présentent les mêmes affinités vis-à-vis du solide malgré que les quantités adsorbées du colorant sur le matériau adsorbant « lichens » à l'équilibre varient dans l'ordre suivant :  $Q(\text{fuchsine}) < Q(\text{VG})$ . Cet ordre est dû probablement à la structure de chaque colorant. Les temps d'équilibre sont rapidement atteints ; les quantités adsorbées obtenues sont proches respectivement de 39.36 mg/g dans le cas du VG et 37.76 mg/g dans le cas de la fuchsine.

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 [7]; l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbant à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant [8].

### II.4.3.1 Rendement d'élimination des colorants

Les résultats obtenus (Figure II-9) montrent que le rendement d'élimination du VG et de la fuchsine varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 30 minutes pour l'adsorption du VG par les lichens et au bout de 90 min pour l'adsorption de la fuchsine par les lichens. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de 98,62 % pour les deux colorants.

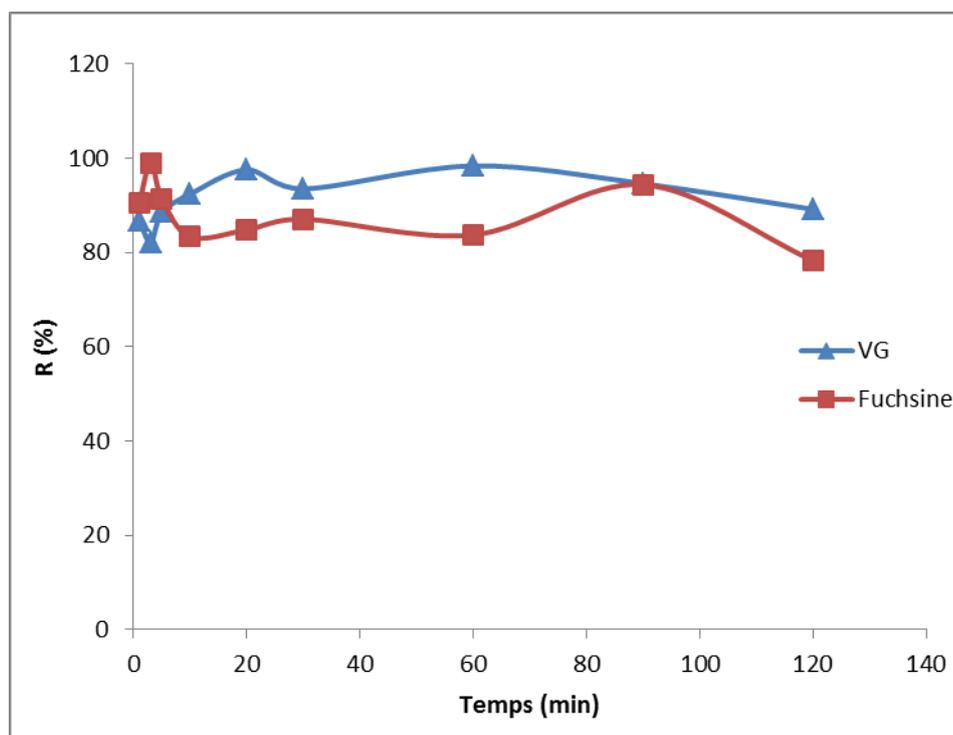


Figure II-9: Rendement d'élimination du VG et de la fuchsine par les lichens.

## II.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants. Plusieurs modèles cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de l'espèce lichénique « Cladonia Foliacéa » dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), la diffusion intra-particulaire et diffusion de Boyd.

### II.5.1. Modèle de Pseudo premier ordre : (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [9] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Ou :

$k_1$  : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du VG et de la fuchsine sur les lichens en ( $\text{min}^{-1}$ ).

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

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

t : temps de contact en (min).

Après l'intégration avec les conditions initiales  $Q_t = 0$  à  $t=0$ , l'équation devient :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

On trace  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_1$  et  $Q_e$ .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [10].

L'application et les paramètres de ce modèle sont illustrés sur le tableau 02:

**Tableau 02** : Constantes cinétiques du modèle pseudo premier ordre du VG et de la fuchsine.

<i>Colorants</i>	<b>Equations</b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>Q<sub>e</sub> exp</b>	<b>Q<sub>e</sub> cal</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ERM(%)</b>
VG	Y = -0.026x + 0.683	0.059	39.03	4.82	0.42	92.16
Fuchsine	Y = 0.007x + 0.260	-0.016	37.76	1.82	0.43	/

Les résultats présentés sur ce tableau montrent que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la décoloration des solutions du violet de gentiane et de la fuchsine par l'espèce lichénique « Cladonia Foliacéa ». Les courbes présentent un mauvais coefficient de régression qui est inférieurs à 0.90. En analysant ces résultats, nous remarquons que la constante cinétique d'adsorption  $k_1$  est plus grande pour l'adsorption du VG sur les lichens que celle de la fuchsine sur le matériau adsorbant. Cela peut indiquer que les interactions mises en jeu entre le VG et les lichens sont plus fortes que dans le cas de la fuchsine [11].

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

Le modèle de Pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [12] :

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

Ou ;  $k_2$  : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du VG et de la fuchsine sur les lichens en (g/mg/min).

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

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

$t$  : temps de contact en (min).

Après intégration, on obtient : 
$$Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e \cdot t}{(k_2 \cdot Q_e \cdot t) + 1}$$

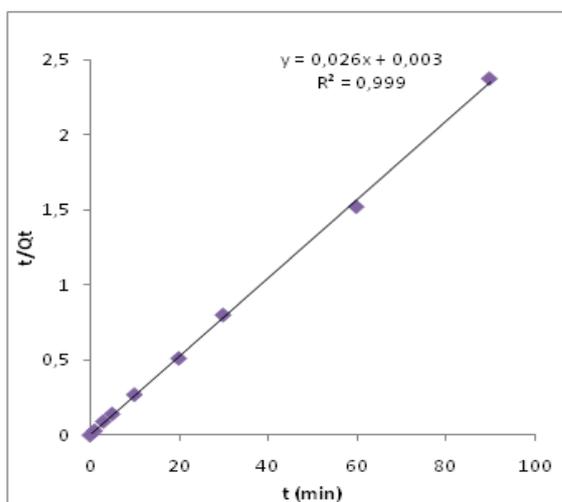
La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

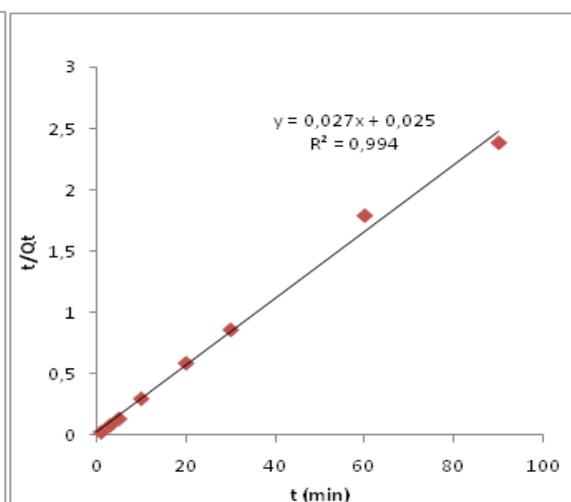
$h = k_2 Q_e^2$  est la vitesse initiale d'adsorption en (mg/ g.min).

On trace  $t/ Q_t = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_2$  et  $Q_e$ .

Les figures **II-10** et **II-11** montrent l'application du modèle cinétique de second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du VG et de la fuchsine par les lichens. Les valeurs des quantités adsorbées, les constantes de pseudo second ordre  $k_2$  et les coefficients de corrélation  $R^2$  pour les deux colorants sont données sur le tableau 03:



**Figure II-10:** Application du modèle de Pseudo second ordre à l'adsorption du VG par les lichens.



**Figure II-11:** Application du modèle de Pseudo second ordre à l'adsorption de la fuchsine par les lichens.

**Tableau 03 :** Constantes cinétiques de modèle du pseudo second ordre du VG et de la fuchsine.

Colorants	Equations	Qe	K <sub>2</sub>	H	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	Y=0.027x-0.017	36.49	0.041	55.86	0.99	30.11
Fuchsine	Y=0.027x+0.022	36.49	0.033	44.24	0.99	10.95

Ces résultats montrent une variation linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ . Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau « 03 ». A partir de ces résultats, on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de Corrélation  $R^2$  qui sont très proches de l'unité. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour les deux colorants étudiés [13]. Donc le modèle du second ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

### II.5.3. Modèle de Diffusion intra-particulaire :

Ce modèle est basé sur la théorie proposé par WEBER et MORRIS aux travaux de SRIVASTAVA et al. (2006), l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par l'équation : [14]

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

Où :

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

C : L'épaisseur de la couche limite.

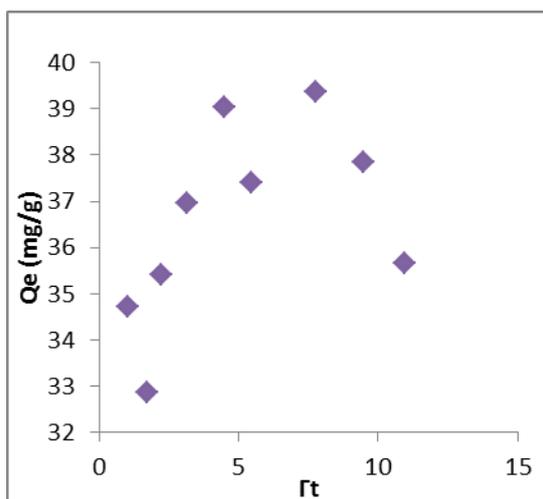
Généralement, trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- 1-Transfert de la molécule adsorbée au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).

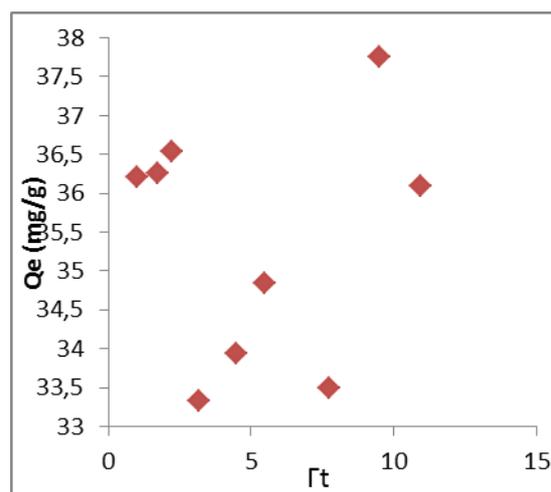
2- Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores d'adsorbant (diffusion intra-particulaire, dans les pores).

3- Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [15].

Les figures (II-12) et (II-13) présentent les tracés de ce modèle pour les deux colorants (VG et la Fuchsine). Les valeurs de la constante de diffusion externe  $K_{id}$ , ainsi que celle de  $R^2$  sont données sur le tableau «04 » :



**Figure II-12 :** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du VG par les lichens.



**Figure II-13:** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de la fuchsine par les lichens.

**Tableau 04:** Constantes de diffusion intra-particulaire et valeurs limites de la diffusion de violet de gentiane et de la fuchsine.

Colorant	$Q_{eexp}$ (mg/g)	$k_{id}$ (mg/g $min^{1/2}$ )	$l$ (mg/g)	$R^2$	ERM(%)
VG	33,64	0,8595	32,702	1	93,14
Fuchsine	41,35	2,4471	14,545	1	92,76

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation ( $R^2$ ). Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [16].

Les coefficients de corrélation de ce modèle est égal à 1 ; montre bien l'adéquation de ce modèle.

Les valeurs de  $K_{id}$  évoluent selon la séquence suivante :

$$K_{id}(\text{Fuchsine}) < K_{id}(\text{VG})$$

### II.5.4. Modèle de Diffusion de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd :

$$F = 1 - (6/\pi^2) \exp(-B_t) \dots\dots\dots(1)$$

Où:

F : Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t.

B<sub>t</sub> : Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \dots\dots (2)$$

Q<sub>t</sub> et Q<sub>e</sub> sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en mg/g. la substitution de (1) et (2) donne :

$$B_t = -0.4977 - \ln \left[ 1 - \frac{Q_t}{Q_e} \right] \dots\dots\dots(3)$$

Les différents paramètres du modèle de diffusion de Boyd sont représentés dans les dans le tableau « 05 » :

**Tableau 05 :** Constantes cinétiques du modèle de diffusion de Boyd du VG et de la fuchsine.

Colorants	Equations	Q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	ERM(%)
VG	Y =0.0613x+1.601	8.16	0.42	52.64
Fuchsine	Y =-0.017x+2.532	20.71	0.43	34.89

La linéarité de la fonction **B<sub>t</sub> =f(t)** fournit des informations utiles pour distinguer entre le transfert externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite. Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans les deux cas de la rétention des deux colorants VG et la fuchsine par l'espèce lichénique «Cladonia Foliacéa ».Ceci montre que l'adsorption n'est pas essentiellement limitée par le transfert externe.

## II.6. Modélisation de l'équilibre d'adsorption : (Isothermes d'adsorption)

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [17]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [18], l'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption ( adsorption en monocouche ou en multicouche). Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption[19].

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[20].

Les isothermes d'adsorption du VG et de la fuchsine à 25,40 et 55°C par les lichens sont représentées sur les figures II-17 et II-18 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).

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du VG et de la fuchsine sur la quantité adsorbée (mg/g) par les lichens, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10-400mg/l) pour les deux colorants. Les isothermes d'adsorption du VG et de la fuchsine mesurées à trois températures différentes (25, 40 et 55°C) sont représentées sur les figures (II-14) et (II-15) :

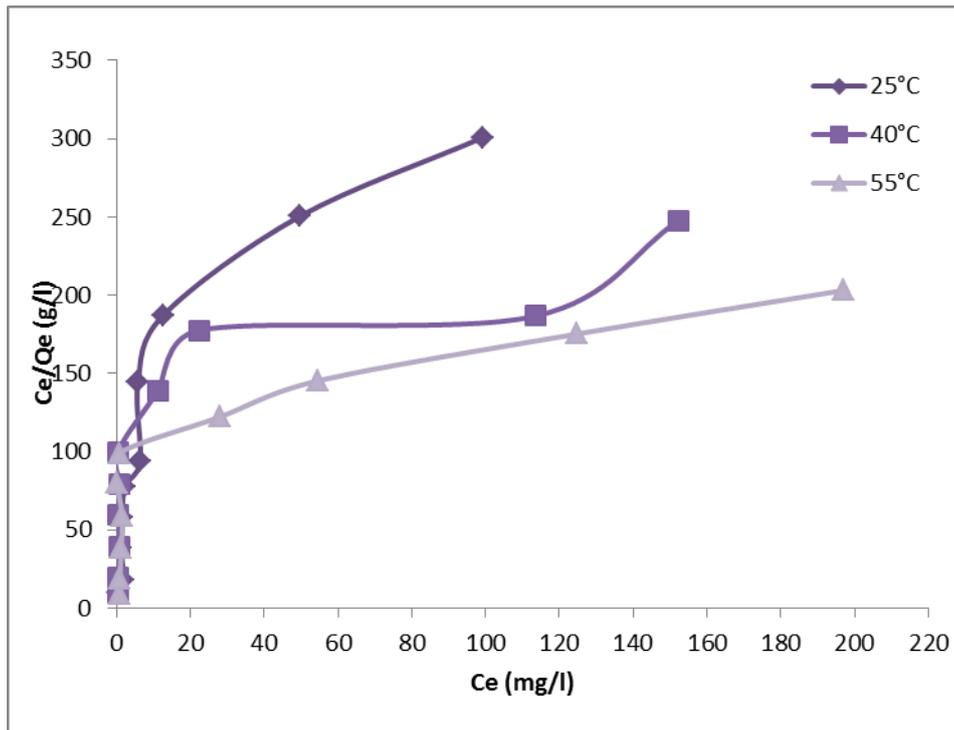


Figure II-14: Les Isothermes d'adsorption du VG à 25,40 et 55°C.

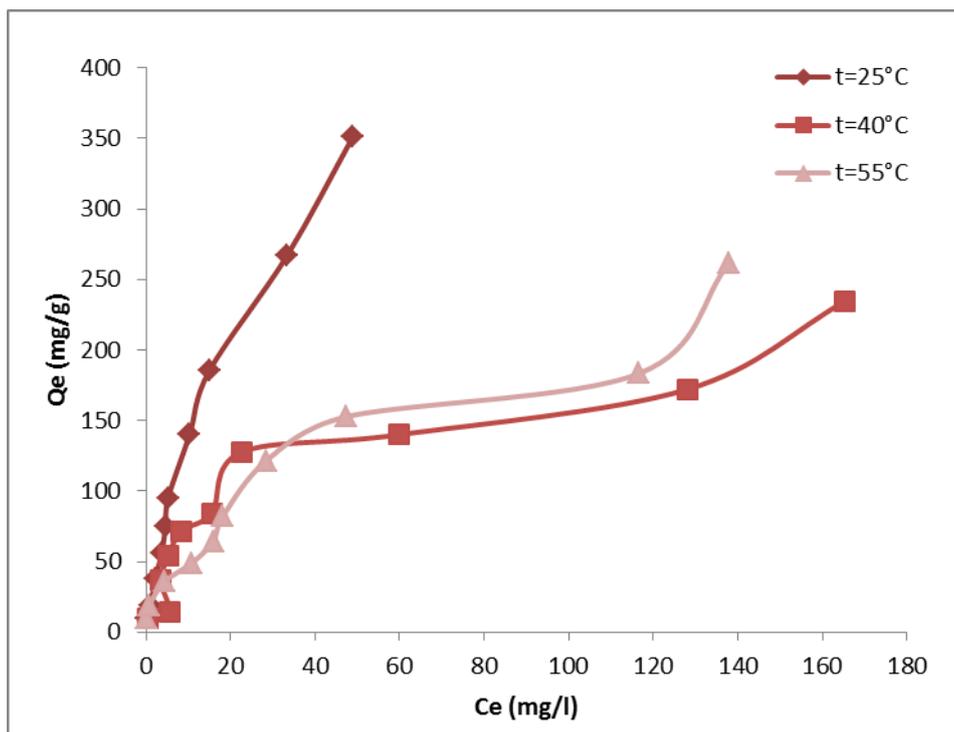


Figure II-15: Les isothermes d'adsorption de la fuchsine à 25,40 et 55°C.

D'après les résultats consignés dans les figures « II-14 » et « II-15 », On remarque, une diminution de la quantité adsorbée de la fuchsine et de VG à l'équilibre au fur et à mesure que la température augmente. Ce que signifie que cette adsorption est exothermique, elle permet le dégagement de la chaleur.

Les isothermes d'adsorption du VG et de la fuchsine 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 à l'équilibre sont 300.75 mg/g et 351.06 mg/g respectivement pour le VG et la fuchsine à 25°C.

### II.6.1. Modèles à deux paramètres : (Modèles linéaires)

#### II.6.1.1 Modèle de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation [18] :

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

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 (mmol.l-1) ;

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g-1) ;

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mmol.g-1), pour former une monocouche complète sur la surface.

$k_L$  : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (l.mmol-1), liés à l'affinité des sites de liaison et est donc liée à l'énergie d'adsorption.

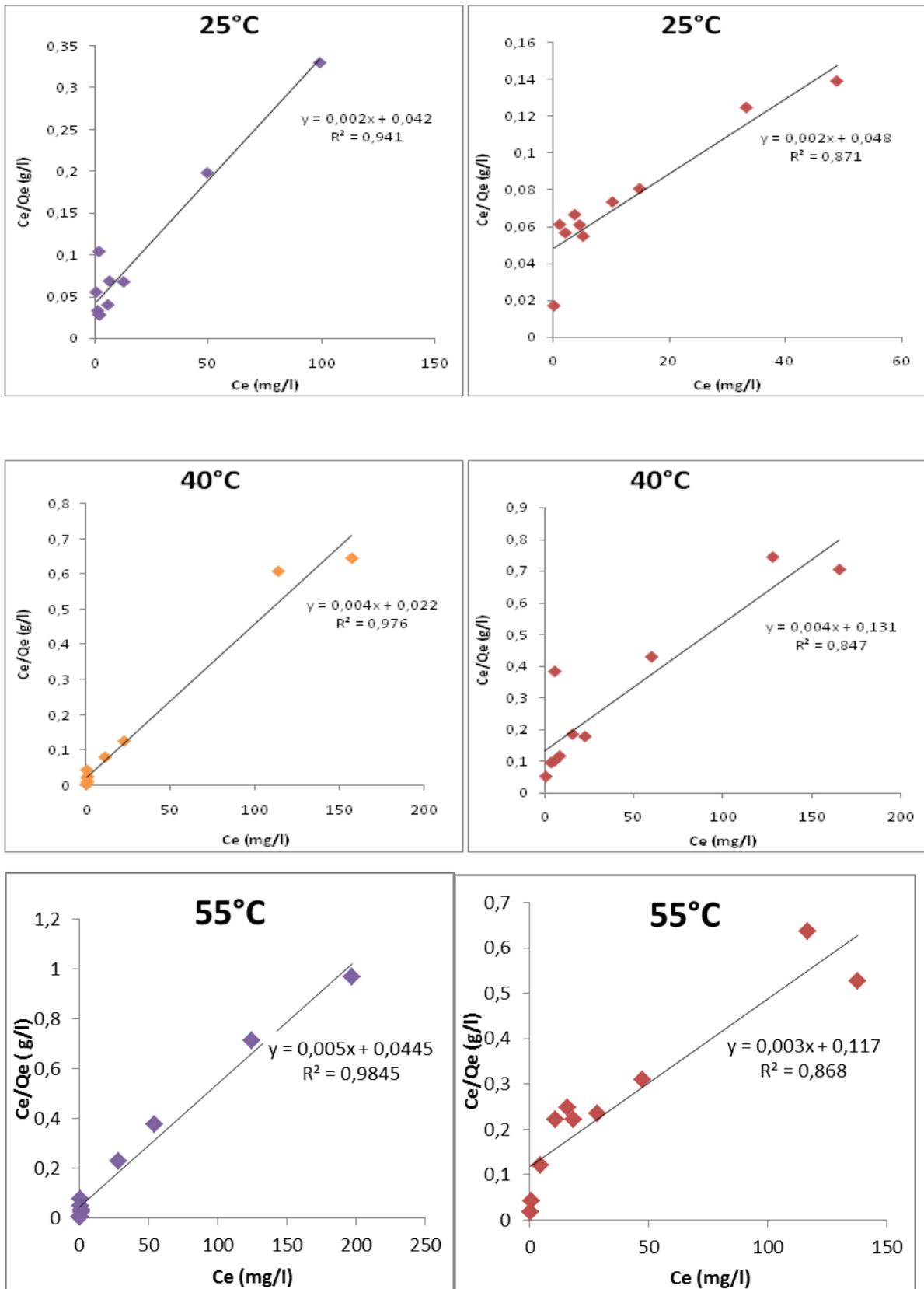
L'importance du modèle de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface Parfaitement uniforme. Dans ce cas, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule sans aucune interaction entre les molécules adsorbées [5].

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires [21], elles sont représentées dans le tableau 06 :

**Tableau 06 :** Formes linéaires du modèle de Langmuir.

	Equation non linéaire	Equations linéaires	Tracé
Langmuir I	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K.Ce}{1+k.Ce}$	$1/q_e = (1/ KL q_m) 1/Ce + 1/q_{max}$	1/qe vs 1/Ce
Langmuir II		$Ce/q_e = 1/ KL q_m + (1/ q_{max}) Ce$	Ce/qe vs Ce
Langmuir III		$q_e = q_m - (1/ KL) q_e /Ce$	qe vs qe/Ce
Langmuir IV		$q_e /Ce = KL q_m - KL q_e$	qe /Ce vs qe
Langmuir V		$1/ Ce = (KL q_m) 1/q_e - KL$	1/Ce vs 1/qe

Bien que certaines soient identiques. Seules les formes I et II sont pris en considération et illustrées sur les Figures II-19et II-20 respectivement.



**Figure II-16:** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du VG par les lichens à (25,40 et 55°C).

**Figure II-17:** Application du modèle de Langmuir à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à (25,40 et 55°C).

**Tableau 07** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du VG et de la fuchsine.

Colorants	T(°C)	Equation d'isotherme	Qm=1/a	K <sub>L</sub> =1/b*Qm	R <sup>2</sup>	ERM%
VG	25°C	y = 0,002x + 0,042	500	0,0476	0,941	38,18
	40°C	y= 0,004 x + 0,022	250	0,1818	0,951	37,43
	55°C	y = 0,005 x + 0,044	200	0,1136	0,984	38,03
Fuchsine	25°C	y = 0,002x + 0,048	500	0,0416	0,871	15,2
	40°C	y= 0,004x + 0,131	250	0,0305	0,847	31,89
	55°C	Y=0.003x+0.11	333,333	0,0220	0,77	38,8

L'adsorption des deux colorants (Violet de gentiane et la fuchsine) à trois températures différentes (25,40 et 55°C) est bien décrite en utilisant le modèle de Langmuir, donnant des coefficients de régression compris entre 0,87 et 0,99. A partir des graphes représentatifs de l'adsorption et en se référant à l'équation caractéristique de Langmuir, la capacité d'adsorption maximale peut être estimée pour les deux colorants. Le tableau 07, résume les paramètres du modèle de Langmuir. On observe que la capacité d'adsorption des deux colorants est maximale à 500mg/g. La modélisation selon Langmuir démontre que l'élimination du colorant se fait sur une surface homogène selon une adsorption en monocouche sans aucune interaction entre les ions adsorbés.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé facteur de séparation  $R_L$  défini par [22] :

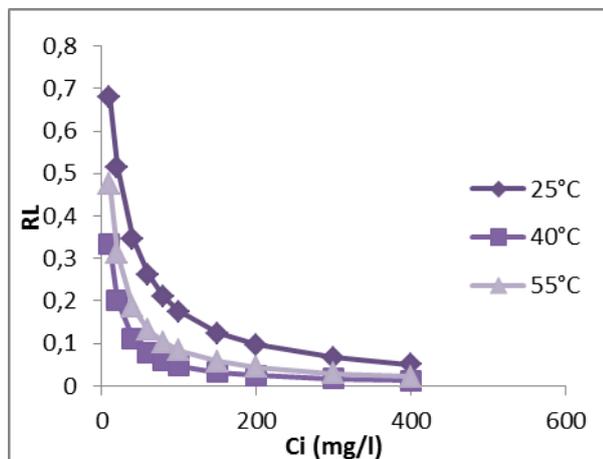
$$R_L = \frac{1}{1 + k_1 \cdot C_0}$$

Ou :

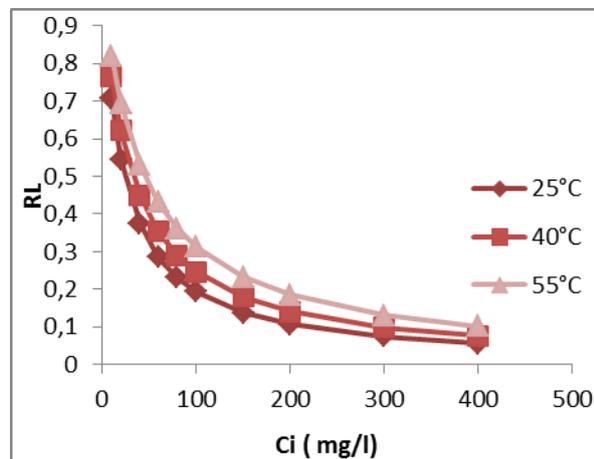
$C_0$  : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si  $R_L = 0$  l'isotherme est irréversible. Si  $0 < R_L < 1$  l'adsorption est favorable. Si  $R_L = 1$  elle est linéaire. Si  $R_L > 1$  elle est défavorable.

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale de VG et de la fuchsine sont représentées sur les figures II-18 et II-19 :



**Figure II-18 :** Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  de VG.



**Figure II-19:** Représentation graphique de facteur de séparation  $R_L$  de la fuchsine.

D'après les résultats obtenus, on a remarqué que les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1 pour les deux colorants (VG et la fuchsine) ; ce qui conduit à dire que l'adsorption de la fuchsine et de VG par les lichens est généralement favorable.

### II.6.1.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides [8]. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. L'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur  $n$  [23].

Il n'y a pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction entre les adsorbats. Elle se présente sous la forme :

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par Passage en échelle logarithmique :  $\ln Q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e$

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.

Si  $n = 1$  ; adsorption linéaires  $n < 1$  ; adsorption critique et si  $n < 1$  ; adsorption favorable [24].

**Tableau 08** : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du VG et de la fuchsine.

Colorants	T(°C)	Equations	Kf	n	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	25°C	$y = 0,607 x + 3,333$	28,0222826	1,64744646	0,798	47,31
	40°C	$y = 0,331 + 3,889$	48,7643737	3,13479624	0,585	61,03
	55°C	$y = 0,324x + 3,654$	38,6288729	3,08641975	0,566	54,09
Fuchsine	25°C	$y = 0,677 x + 3,249$	25,7645625	1,47710487	0,97	15,11
	40°C	$y = 0,542 x + 2,754$	15,7053277	1,84501845	0,84	34,93
	55°C	$y = 0,482x + 3,012$	19,9454291	2,11864407	0,97	13,98

Les coefficients de corrélation sont très bons pour la fuchsine et faible pour le VG ( $< 0,90$ ) ; .Par ailleurs, les valeurs des erreurs sont élevées surtout dans le cas du VG. On conclut donc que le modèle de Freundlich ne s'adapte pas bien avec le VG et la fuchsine.

Le paramètre  $n$  est lié à l'intensité de l'adsorption ; Comme il est remarqué dans le tableau « 08 », la valeur de  $n$  pour les deux adsorbats est inférieure à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi, il confirme la conclusion des calculs de RL à partir du modèle de Langmuir.

La valeur de KF indique une capacité d'adsorption élevée pour le VG, par rapport à la fuchsine.

### II.6.1.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin [25] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement  $\theta$ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène (TÓTH, 1971). Plusieurs auteurs [2] proposent d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant  $Q_e$  ou  $\theta$  en fonction de  $\ln C_e$ .

Le modèle de Temkin est souvent représenté par la relation suivante [3] :

$$Q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$$

$$B_T = (R^*T)/b_T$$

Où:

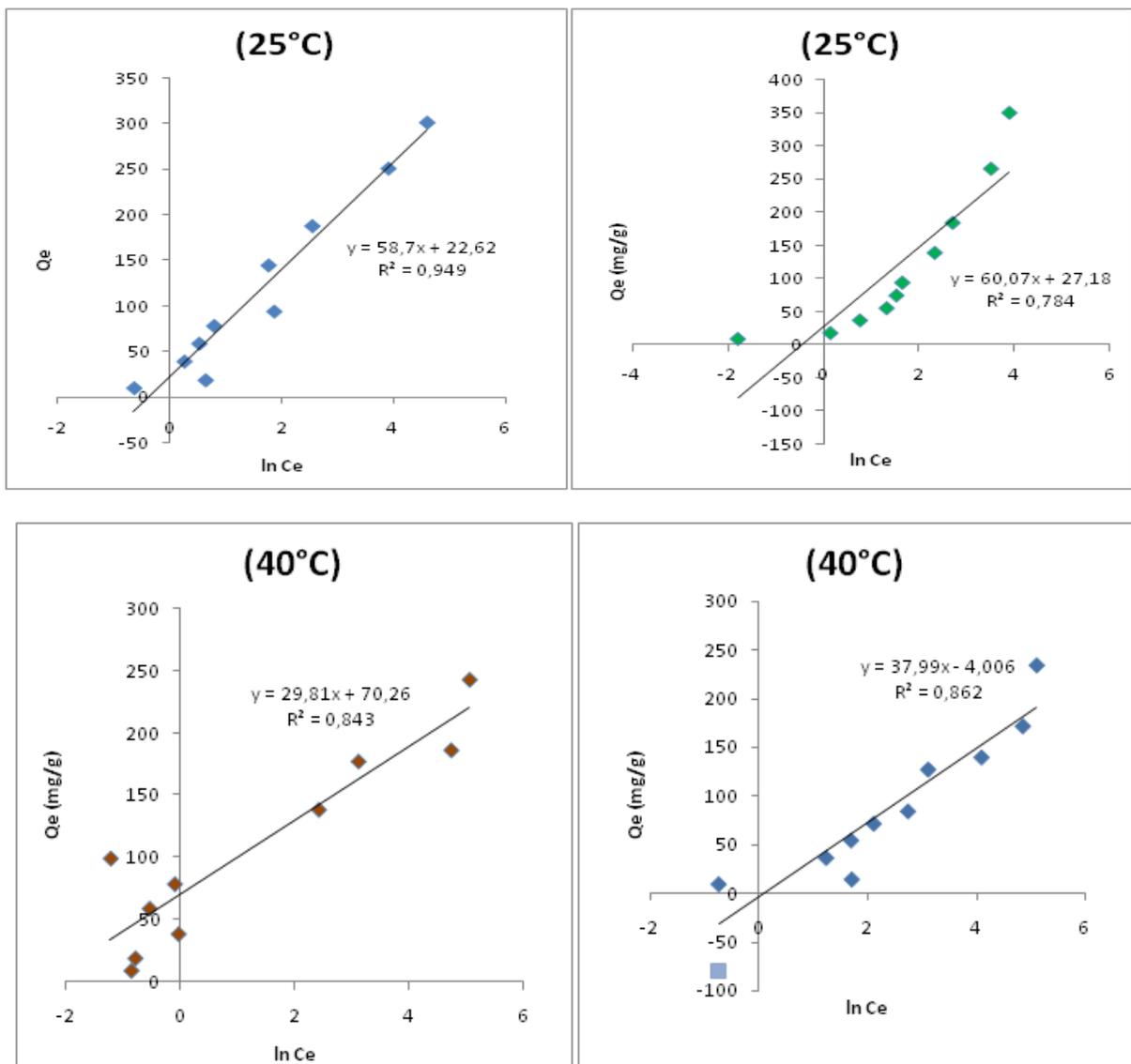
R : constante des gaz parfaits.

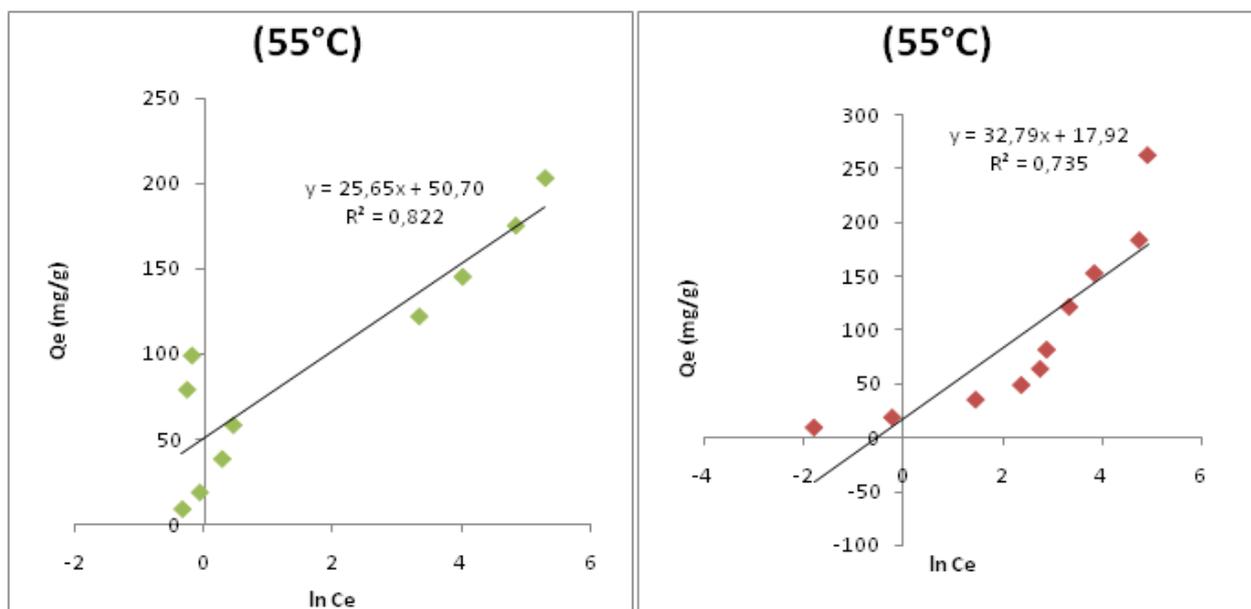
T : température en K.

$A_T$  : représente la constante de liaison à l'équilibre (l/min) correspondant à l'énergie de liaison maximale.

La constante  $B_T$  est reliée à l'énergie de l'adsorption.

Le trace de  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet la détermination des constantes de Temkin. Les isothermes de Temkin pour la fixation de VG et de la fuchsine sur les lichens sont présentées sur les figures II-20, II-21 en traçant la courbe  $q_e = f(\ln C_e)$ . A partir de ces courbes les constantes de Temkin  $B_T$  et  $A_T$  sont calculées et rassemblées dans le tableau 09 :





**Figure II.20 :** Application du modèle de Temkin à l'adsorption du VG par les lichens à (25, 40 et 55°C).

**Figure II.21:** Application du modèle de Temkin à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à (25, 40 et 55°C).

Les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau (09) :

**Tableau 09:** Paramètres du modèle de Temkin du VG et de la fuchsine.

Colorants	T (°C)	Equations	Rt/bt	Kt	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	25	$y = 58.7x + 22.62$	58.7	1.47	0.94	57.78
	40	$y = 29.81x + 70.26$	29.81	10.55	0.84	58.64
	55	$y = 25.65x + 50.70$	25.65	7.21	0.82	68.41
Fuchsine	25	$y = 60.07x + 27.18$	60.07	1.57	0.78	/
	40	$y = 37.99x + 4.006$	37.99	1.11	0.86	88.15
	55	$y = 32.79x + 17.92$	32.79	1.72	0.73	89.48

Afin de vérifier la validité du modèle Temkin, il est nécessaire de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre  $Q_e$  en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation (figures II-20 et II-21). Selon les valeurs des coefficients de corrélation obtenues, Ce modèle est mieux applicable dans le cas du VG par rapport à la fuchsine, donc le modèle de Temkin s'adapte bien avec les isothermes d'adsorption du violet de gentiane (VG).

#### II.6.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption, Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbat et la phase adsorbée [26].

Ce modèle [27,28] repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement  $\theta$  [29]. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$Q_e = Q_{mDR} e^{-K \cdot \varepsilon^2}$$

Avec :  $\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e)$

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

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

$Q_{mDR}$  : Capacité maximale d'adsorption selon D-R (mg/g).

$\beta$  : Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption (mol<sup>2</sup> /J<sup>2</sup>) ;

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi [12].

L'équation de D-R peut être linéarisée comme suit :  $\ln Q_e = \ln Q_{mDR} - \beta \cdot \varepsilon^2$

**Tableau 10** : Paramètres du modèle de D-R du VG et de la fuchsine.

Colorants	T (°C)	Equations	B	Q <sub>m</sub>	E	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	25	y = -3.195x + 5.377	3,195	216,37	6,39	0,84	37,94
	40	y = -1.348 x + 5.151	1,348	172,60	2,696	0,53	65,22
	55	y = -2.974 x + 5.078	2,974	160,45	5,948	0,55	30,06
Fuchsine	25	y = -1.64 x + 4.955	1,64	141,88	3,28	0,69	58,49
	40	y = -2.428x + 4.639	2,42	103,44	4,84	0,6	65,44
	55	y = -1.386 x + 4.636	1,38	103,13	2,76	0,68	98,45

En portant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  on obtient des droites de pente  $-\beta$  est l'ordonné à l'origine  $\ln Q_{mDR}$ . L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires [30].

L'expression de l'énergie d'adsorption E (KJ/ mol) est :  $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$

E est indépendant de la température, elle dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbant. Elle est utilisée pour estimer le type d'adsorption si la valeur de E est entre 8- 16 KJ/mol, le processus d'adsorption est une chimisorption et si  $E < 8$  KJ/mol, il s'agit d'une physisorption [31].

D'après les résultats présentés dans le tableau (10), Les capacités d'adsorption maximales obtenues par le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont inférieures aux celles obtenues par le modèle de Langmuir, Les coefficients de corrélation sont faibles ( $< 0.90$ ) et Par ailleurs, les valeurs des erreurs sont très élevées surtout dans le cas de la fuchsine. Donc à partir de ses deux derniers paramètres, on constate que ce modèle linéaire n'est pas applicable pour les deux colorants. On remarque ainsi, que la valeur de l'énergie (E) est inférieure à ( $< 8$  KJ /mol) donc, il s'agit d'une physisorption.

### II.6.2. Modèles à trois paramètres (modèles non linéaires) :

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres. Pour déterminer les valeurs des paramètres des modèles, il est indispensable d'utiliser un programme informatique, dans notre étude, on a utilisé le logiciel Solveur « Excel ».

#### II.6.2.1. 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 est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir. Ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [8, 28, 32].

Il est appliqué surtout quand le mécanisme d'adsorption est hybride (adsorption homogène et hétérogène) au même temps et qu'elle ne suit pas une isotherme de type monocouche idéale [32]. 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 :

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

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

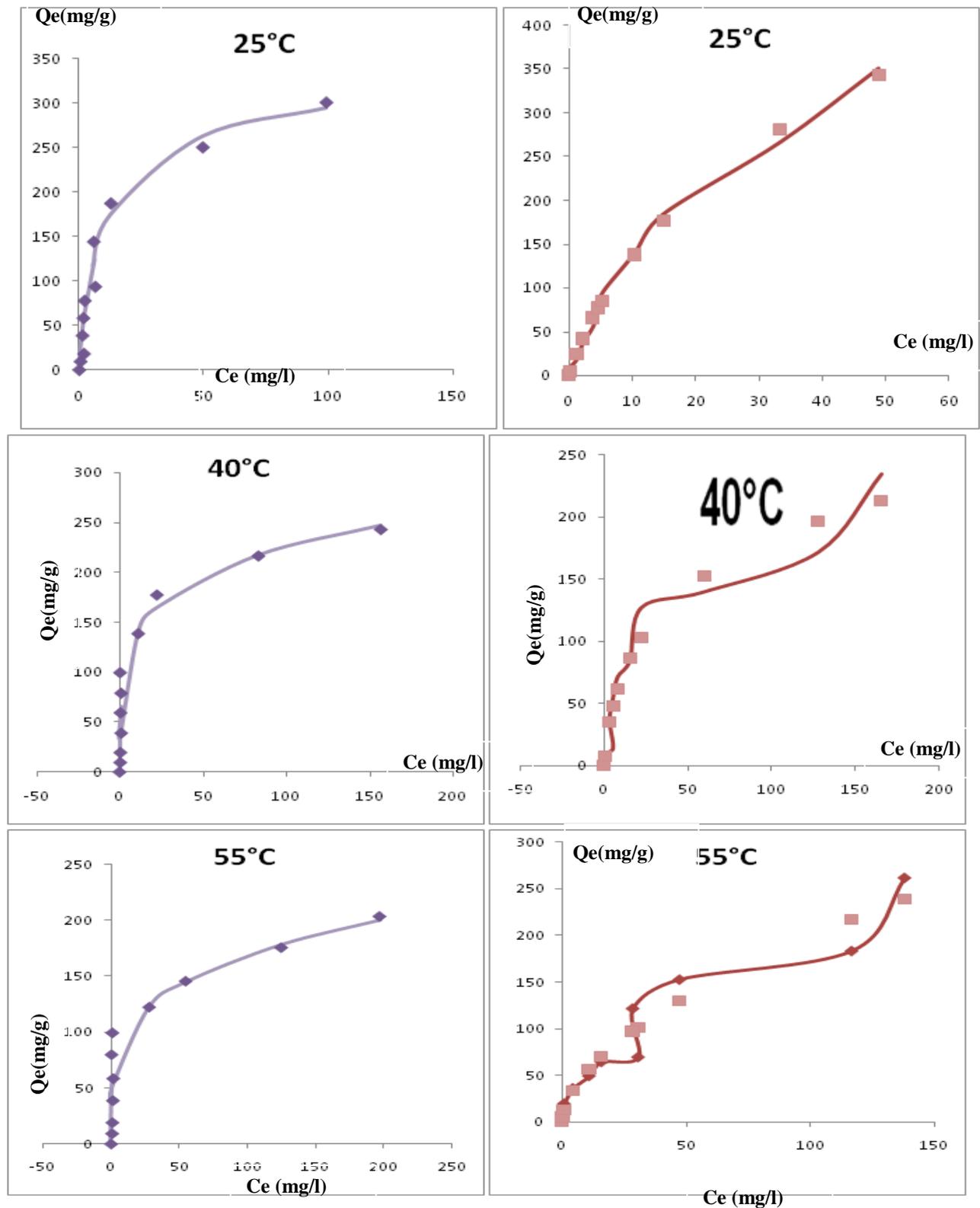
$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

$\beta$  : paramètre d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1 [17].

$\beta = 1$  l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ( $K_{RP} = K_L * Q_m$ ) et ( $a_{RP} = K_L$ ).

$\beta = 0$ , l'isotherme est de Freundlich.



**Figure II-22 :** Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption du VG par les lichens à 25,40 et 55°C.

**Figure II-23 :** Application du modèle de Redlich-Peterson à l'adsorption de la fuchsin par les lichens à 25,40 et 55°C.

Les trois constantes  $k_R$  et  $a_R$  et  $\beta$  peuvent être évalués à partir de l'équation non linéaire. Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont représentés dans les figures (II-25) et (II-26) ci-dessus. Les résultats relatifs aux constantes de modèle de Redlich-Peterson, ainsi que les

Pourcentages de la déviation de l'erreur, sont donnés dans le tableau « 11 » :

**Tableau 11:** Paramètres du modèle Redlich-Peterson.

Colorants	T (°C)	KR <sub>p</sub>	M	B	Ssd	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	25°C	0.126	277.81	0.94	3732.13	0.96	34.49
	40°C	3.198	73.77	0.80	7140.50	0.90	60.38
	55°C	188389.067	2.38	0.74	7071.07	0.94	66.77
Fuchsine	25°C	0.076	323.22	0.70	634.767	0.99	12.83
	40°C	0.16	103.10	0.75	3138.73	0.94	31.25
	55°C	40342,46	0,03463	0.43	3964.70	0.94	20

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<sup>2</sup>) 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 40 % et le coefficient R<sup>2</sup> est supérieur à 95 %.

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 corrélation élevés (> à 0.90% pour les deux) et des pourcentages de déviation de l'erreur faibles surtout dans le cas du VG. le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire le présent processus de biosorption (les coefficients de corrélation sont très faibles). donc, ce résultat de la modélisation est d'autant plus confirmé que l'exposant  $\beta$  est très proche de l'unité (0,97) dans les deux cas, ce qui fait que les équations mathématiques de Redlich-Peterson et de Langmuir sont pratiquement similaires.

**II.6.2.2. Modèle de Toth :**

Le modèle de Toth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse, à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson [29].

Le modèle proposé par Toth est une équation empirique qui décrit bien de nombreux systèmes d'adsorption, cette équation est plus adaptée pour une adsorption en monocouche. Elle est valide pour les faibles et fortes concentrations [31]. L'équation de Toth est donnée comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot C_e}{(1/k_T + C_e^\beta)^{1/\beta}}$$

Où :

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre (mg/l).

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

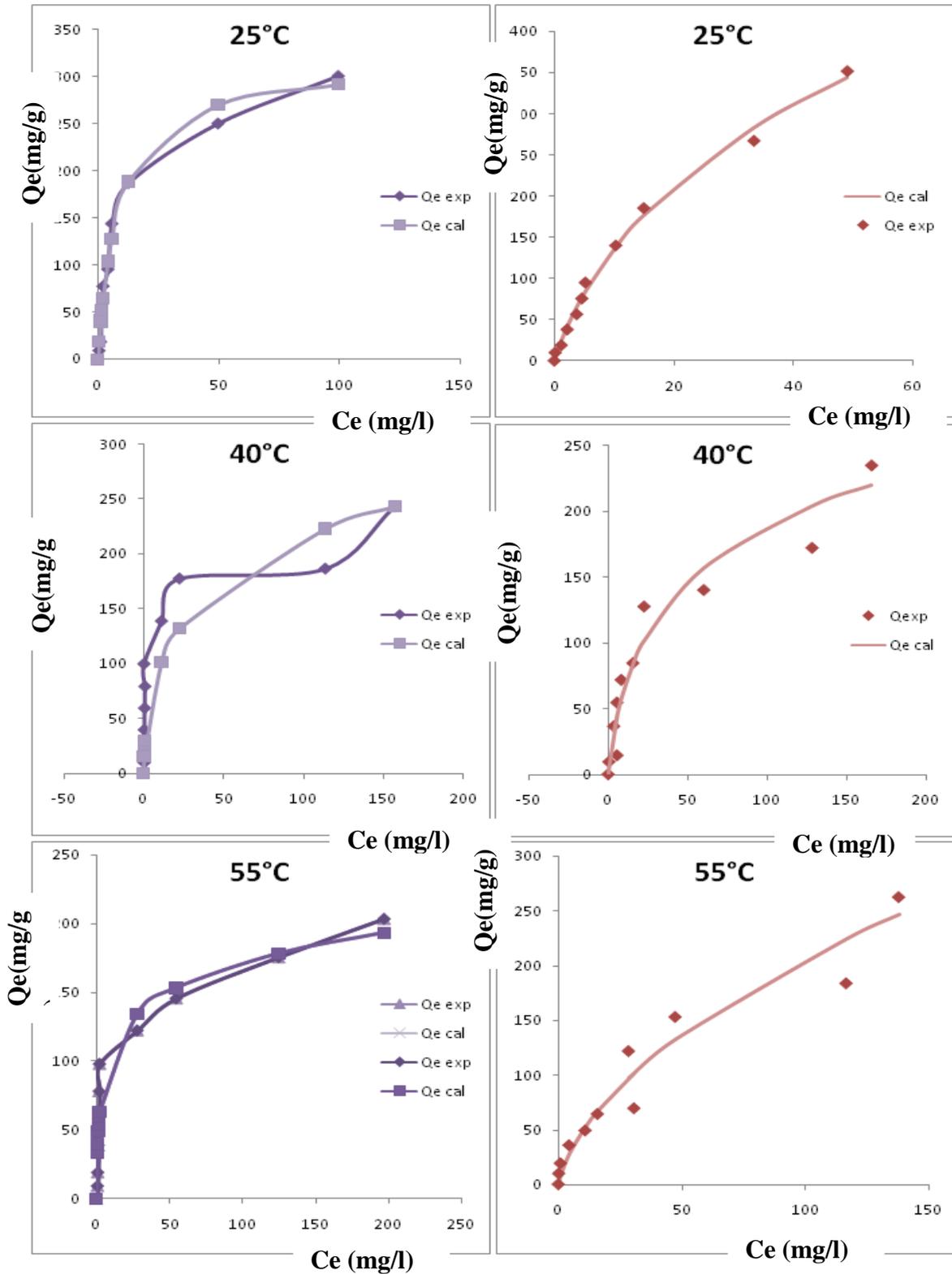
**Q<sub>m</sub>** : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

**β** : Paramètre de l'équation de Toth, il est caractéristique de l'hétérogénéité.

**K<sub>T</sub>** : Constante d'équilibre d'adsorption de Toth.

Si  $\beta = 1$ , l'équation de Toth est réduite à l'équation de Langmuir. Si elle s'écarte de l'unité, le système est dit hétérogène.

Les isothermes expérimentales et calculées par le modèle de Toth sont représentées sur la figure (II-24) et (II-25) :



**Figure II-24 :** Application du modèle de Toth à l'adsorption du VG par les lichens à 25,40 et 55°C.

**Figure II-25:** Application du modèle de Toth à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C.

Les valeurs des paramètres du modèle de Toth sont regroupées dans le tableau « 12 » :

**Tableau 12:** Paramètres du modèle de Toth.

Colorants	T (°C)	$Q_t$	$K_t$	B	ssd	$R^2$	ERM(%)
VG	25	317.67	0.118	0.98	1510.55	0.96	43.93
	40	803.89	0.372	0.25	15988.95	0.85	38.03
	55	80.21	0.878	0.82	2988.11	0.98	24.85
Fuchsine	25	1177.23	0.023	0.53	665.28	0.99	12.87
	40	453.60	0.046	0.45	3409.03	0.94	31.08
	55	46284.28	0.001	0.15	4220.506	0.94	24.49

D'après Les résultats regroupés dans le tableau 12, les valeurs des erreurs sont très faibles, indiquant un bon accord avec les résultats expérimentaux.

### II.6.2.3. Modèle de Sips :

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour  $\beta = 1$ , l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [33] :

$$Q_e = [Q_{mq}(k_s C_e)^\beta] / [1 + (k_s C_e)^\beta]$$

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mmol.L-1)

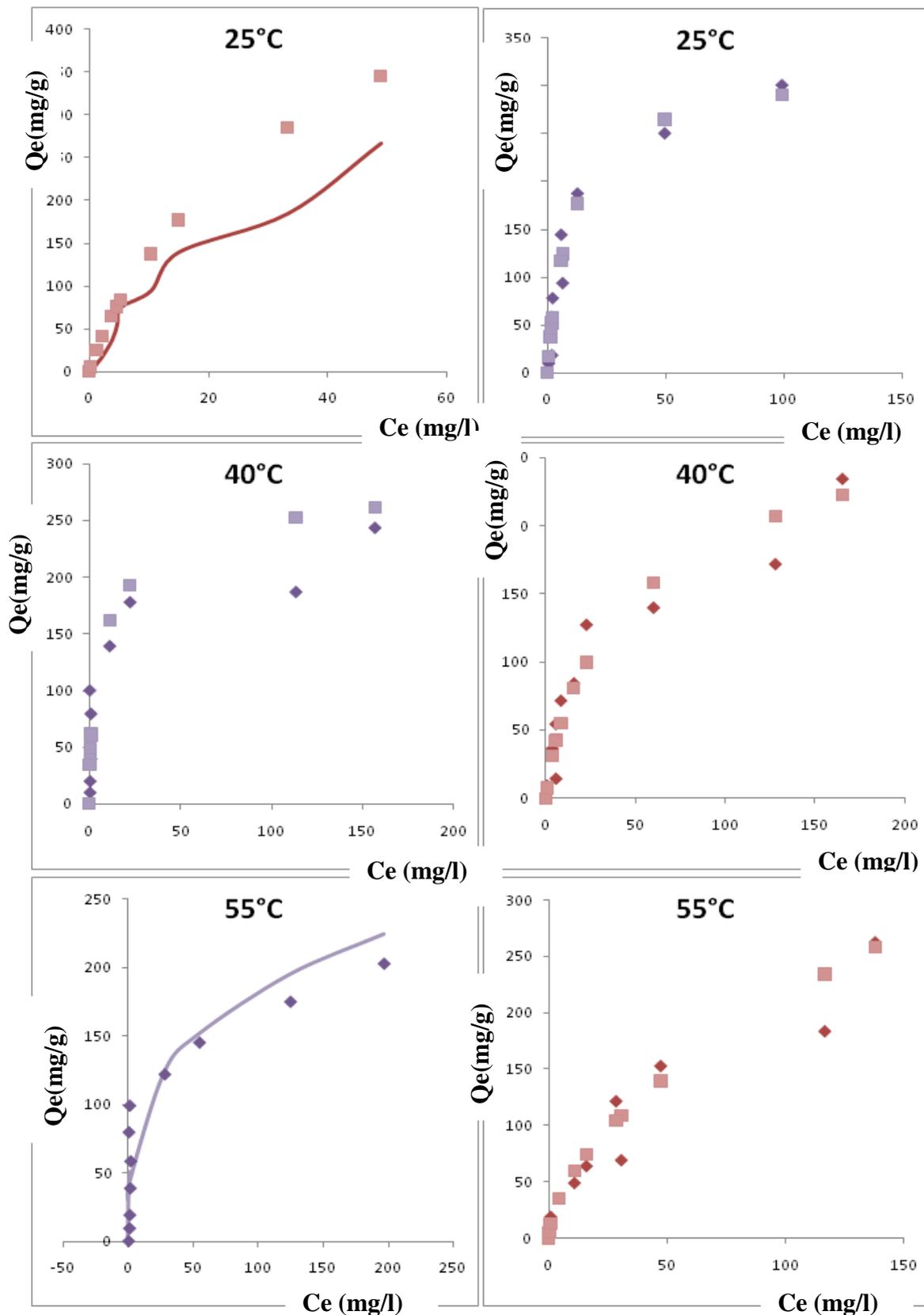
$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g-1)

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mmol.g-1)

$\beta$  : paramètre de l'équation de Sips.

$k_s$ : constante d'équilibre d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption expérimentales et calculées sont représentées sur la figure (II-26) et (II-27) :



**Figure II-26:** Application du modèle de Sips à l'adsorption du VG par les lichens à 25,40 et 55°C.

**Figure II-27:** Application du modèle de Sips à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C.

Les paramètres du modèle de Sips sont regroupés dans le tableau « 13» :

**Tableau 13:** Paramètres du modèle de Sips.

Colorants	T(°C)	Qm	Ks	B	ssd	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	25	323.33	0.101	0.97	3800.34	0.96	34.03
	40	311.29	0.254	0.59	12200.39	0.87	61.91
	55	125162.97	0.0003	0.30	8346.97	0.85	59.60
Fuchsine	25	736.91	0.030	0.86	728.39	0.99	12.09
	40	342.56	0.038	0.75	3725.10	0.93	30.98
	55	228289.46	0.012	0.42	4877.73	0.94	20.30

D'après les valeurs des erreurs obtenues (tableau 13), le modèle de Sips décrit bien les isothermes expérimentales. Cela est confirmé par un bon accord entre les points expérimentaux et calculés.

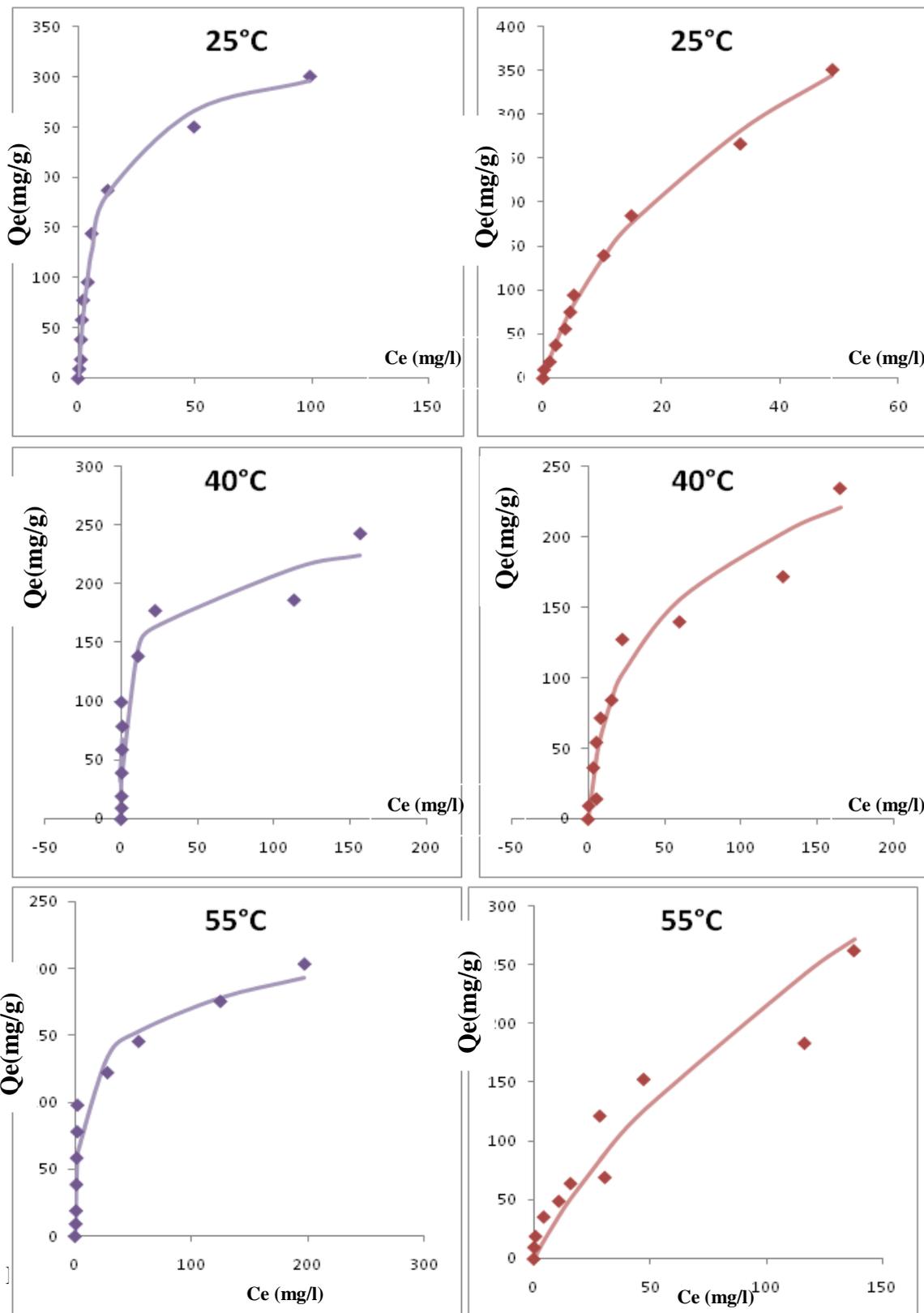
#### II.6.2.4. Modèle de Khan :

Khan et Colar [34] ont suggéré une isotherme généralisée pour les solutions pures. Le modèle khan d'isotherme peut être exprimé comme :

$$Q_e = (Q_m * b_k * C_e) / (1 + b_k * C_e)^{a_k}$$

Avec le  $b_k$  et  $a_k$  sont les constantes du modèle de Khan.

Les isothermes d'adsorption expérimentales et calculées de Khan sont représentées sur les figures (II-28) et (II-29) :



**Figure II-28 :** Application du modèle de Khan à l'adsorption de VG par les lichens à 25,40 et 55°C.

**Figure II-29 :** Application du modèle de Khan à l'adsorption de la fuchsine par les lichens à 25,40 et 55°C.

**Tableau 14** : Paramètres du modèle de Khan.

Colorants	T (°C)	Qe max	b <sub>k</sub>	a <sub>r</sub>	SSD	R <sup>2</sup>	ERM (%)
VG	25	255.38	0.15	0.92	1402.23	0.98	26.26
	40	95.05	1.73	0.84	7672.22	0.92	57.30
	55	80.23	0.87	0.82	2988.11	0.96	43.92
Fuchsine	25	156.36	0.14	0.55	589.83	0.99	12.61
	40	93.33	0.12	0.70	3208.25	0.94	32.59
	55	135	0.028	0.41	922.16	0.98	35.62

Ces paramètres sont du même ordre de grandeur que les paramètres obtenus par les modèles à trois paramètres utilisés précédemment. Et d'après les valeurs des erreurs, ce modèle est également en bon accord avec les résultats expérimentaux.

### II.7. Thermodynamique d'adsorption :

L'étude de l'influence de la température et sa relation avec le coefficient de distribution  $K_d$ , nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène et la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant, tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ),

L'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ) des colorants sur les différentes Surfaces solides à partir des équations suivantes [35] :

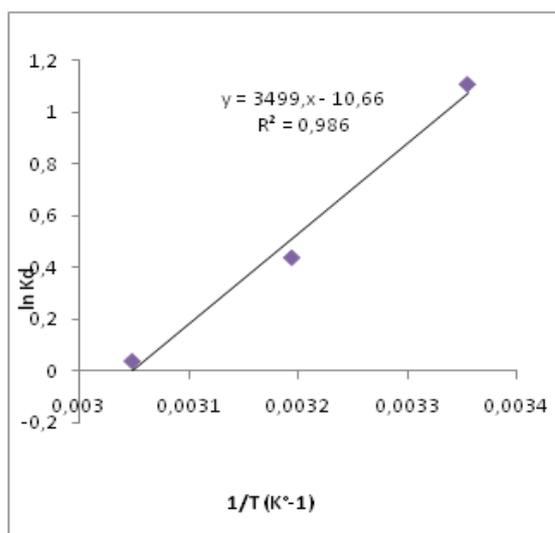
$$K_d = Q_e / C_e \text{ (en L/g)} \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (2)$$

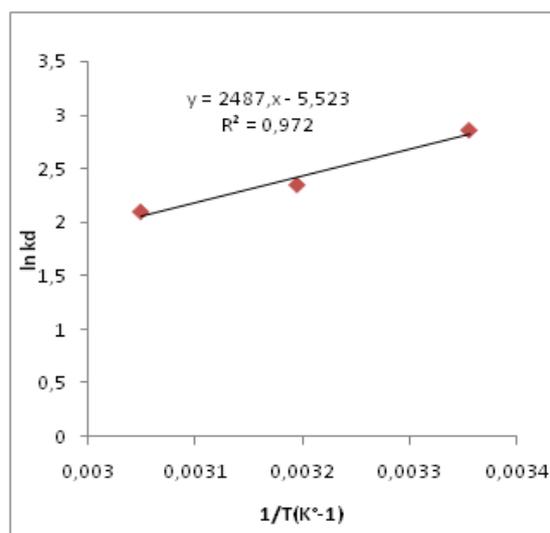
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \dots\dots\dots (3)$$

L'évolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (figure II-30 et II-31) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

Les grandeurs thermodynamiques sont calculées, et représentées dans le tableau et les figures (II-30 et II-31) :



**Figure II-30:** Thermodynamique d'adsorption de VG.



**Figure II-31:** Thermodynamique d'adsorption de la fuchsine.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau « 15 » :

**Tableau 15:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VG et de la fuchsine.

Adsorbats	$\Delta H^\circ$ (Kj/mole)	$\Delta S^\circ$ (Kj/mole.K)	$\Delta G^\circ$ (Kj/mole)			$R^2$
			25°C	40°C	55°C	
<b>VG</b>	-29.091	-0.084	-3.919	-2.652	-1.384	0.986
<b>Fuchsine</b>	-20.677	-0.046	-6.993	-6.305	-5.616	0.972

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre ( $\Delta G$ ) est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption de la fuchsine et du VG sur l'espèce lichénique « *cladonia Foliacéa* » est spontanée, La valeur négative de  $\Delta H$  obtenue pour le violet de gentiane et la fuchsine indique que son processus d'adsorption est exothermique c'est-à-dire qu'une augmentation de la température conduit à une diminution de la quantité du colorant adsorbé [14]. Quel que soit la température, le processus d'adsorption des deux colorants sur les lichens est physisorbé puisque les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont inférieure à 20 KJ/mol [15.21].  $\Delta S^\circ$  est négative, cela veut dire que les molécules du VG et de la fuchsine restent ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours de processus d'adsorption [9].

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux, en particulier des lichens, en matière de dépollution des milieux aqueux contaminés par les colorants organiques. Dans notre travail, deux biosorbats ont été utilisés et comparés par rapport à leur pouvoir absorbant vis-à-vis le matériau naturel « *Cladonia Foliacea* ». Les études cinétiques, thermodynamiques et les isothermes d'adsorption ont été menés pour éclaircir le mode de fixation de chacun des deux colorants sur ce matériau naturel. Ceci nous a conduits aux observations suivantes :

Les expériences ont mis en évidence que le colorant cationique ; le violet de gentiane est mieux adsorbé que le colorant anionique ; la fuchsine. Le modèle cinétique du second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés. Les isothermes d'adsorption des deux colorants par ce matériau adsorbant sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

- ✓ Le rendement de l'adsorption des deux colorants (VG et la fuchsine ) est maximal pour un rapport =1 ( $m = 20\text{mg}$ ),  $\text{pH} = 7$  et un temps de contact de 60min.
- ✓ L'adsorption des deux colorants sur les lichens est compatible avec le modèle de Langmuir et celui de Freundlich avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,93.
- ✓ La cinétique d'adsorption pourrait être considéré pour comme du pseudo du second ordre.
- ✓ La capacité d'adsorption du colorant par les lichens est avérée importante pour le VG que la fuchsine.
- ✓ Les isothermes d'adsorption sont de types: L (Langmuir) pour les deux colorants
- ✓ La modélisation des isothermes a révélé que les modèles de Redlich-Peterson et Langmuir décrivent d'une manière satisfaisante le présent processus d'adsorption. Pour les paramètres thermodynamiques, l'analyse des résultats a montré que l'adsorption du violet de gentiane (VG) et la fuchsine sur les lichens est un phénomène spontané, exothermique, favorable et physique.

A la lumière de cette étude, nous pouvons juger que les lichens sont des bons adsorbants à faible couts, cette espèce lichénique « *Cladonia Foliacea* » est assez disponible et pourraient être considérés comme un matériau biologique assez prometteur pour être utilisé en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination des colorants présents dans les effluents liquides.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

---

- [1]. Mashael Alshabanat, Ghadah Alsenani, and Rasmiah Almufarij. Removal of crystal violet Dye from Aqueous Solutions into Date palm Fiber by Adsorption Technique. *Journal of Chemitesty*. (2013), Volume 2013 ,p06.
- [2]. Kavitha. D, Namasivayam. C. *bioresour. Technol*, 98 (2007) 14-21.
- [3]. C.A Jouene, *traité des céramiques et matériaux minéraux*, (1980) Paris, p 657
- [4]. B.K.Nandi, A.Goswami, M.K.Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on Kaolin, *Hazard. Mater.*, (2009) 367-395.
- [5]. Drici Nawal. *Hydroxydes Doubles lamellaires, synthese, caracterisation, et proprietes*, (2014).
- [6]. Emine Yalcin , Kultigin C, avus ,oglu, Kadir Kınalıo. Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by raw and autoclaved *Rocella phycopsis*. (2009).
- [7]. J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, *Coll. Surf. A* .240 (2004) 55-61.
- [8]. 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.
- [9]. Talidi, A. Université Mohammed V- Agdal, Rabat, Maroc (2006).
- [10]. Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Reserch*, 44(2010) 1489-1497.
- [11]. H. Freundlich, *Z. Physik. on adsorption in solutions*, *Chem* 57 (1906) 385-471.
- [12]. Y.S.HO, G.Mckay. sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J*, 70 (1998) 115-154.
- [13]. A.Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, a, S. Tahiri a , M. Monkade b , E.K. Lhadi a , M. Bensitel, *J. Mater. Environnement. sci*, 5(2014) 1927-1939.
- [14]. Gherbi, N, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine , (2008).
- [15]. J.Ma, F.Yu. LZhou, L.Jin, M.X. Yang, J.S. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* , 4(2012) 5749-5760.
- [16]. Y.S.HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res*, 37 (2003) 2323-2330.

## *Références bibliographiques*

---

- [17]. Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Reserch*, 44(2010) 1489-1497.
- [18]. H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shzhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
- [19]. Z. Meçabih, S. Kacimi, B. Bouchikhi. *Revue des Sciences de l'Eau*, 19 (1) (2006) 23.
- [20]. Giles. C.H, Mceman .T.H, Nakhwa S.N et Smith D). Studies in adsorption .System of classification of solution adsorption isotherm and it suses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. *journal of chemical society*, (1960) 3972-3993.
- [21]. J.P. Chen, L. Wang, *Chemosphere* .54 (2004) 397-404.
- [22]. M.A. Ahmad, N.K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 170 (2011) 154-161.
- [23]. H. Freundlich, Z. Physik. on adsorption in solutions, *Chem* 57 (1906) 385-471.
- [24]. S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent :Equilibrium, thermodynamic, Kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46 (2012) 1933-1946.
- [25]. Temkin M.J. and Pyzhev V. *Acta physiochim. URSS* ,12(1940) 217-22.
- [26]. ALAA ABDESSEMED. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, (2009).
- [27]. C-T. Hsieh, H. Teng .Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions *Carbon*, 38 (2000) 863–869.
- [28]. I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hamed .Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* ,164 (2009) 473-482.
- [29]. F. AL MARDINI. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, effet compétiteur des matières organiques, (2008).
- [30]. E. Eren. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 235-244 .

## *Références bibliographiques*

---

- [31]. David ,G. Kinniburgh .General Purpose Adsorption Isotherms. Environ Sci.Techno, 20 (1986) 895-904.
- [32]. Redlich.O and Peterson D.L,J.Phys.Chem,63(1959)1025-1029.
- [33]. T-Y. Kim, H-J. Jin, S- S. Park, S- J. Kim, S- Y. Cho .Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead, Journal of Industrial and Engineering Chemistry ,14 (2008) 714–719.
- [34].Toth J., Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar., 69 (1971) 311-317.
- [35]. Rubin .E, Rodriguez .P, Herrero.R., de Vicente E.S., J. Chem. Eng. Data,55 (2010) 5707-5714.

# **Annexes**

## Annexes

### Annexe 01 : La courbe d'étalonnage

#### a-VG :

C (mg/l)	1	2	3	4	5	6	7
A	0.119	0.24	0.395	0.486	0.723	0.777	0.859

#### b- Fuchsine :

C(mg/l)	1	2	3	4	5	6
A	0.073	0.253	0.438	0.622	0.855	0.884

### Annexe 02 : Rapport solide-liquide (S/L)

R (S/L)	Qe VG (mg/g)	Qe fuchsine (mg/g)
1	38.96	37.73
2	18.91	19.55
3	12.64	12.37
4	9.75	9.76
5	7.72	7.89
6	6.37	6.58
7	5.46	5.53
8	4.85	4.90
9	4.32	4.38
10	3.87	3.96

### Annexe 03 : L'effet de pH.

pH	Qe VG (mg/g)	Qe fuchsine (mg/g)
2	33.08	35.94
3	32.10	35.66
4	32.40	37.73
5	37.74	32.03
6	37.61	36
7	39.12	37.04
8	37.90	35.81
9	38.27	35.34
10	36.96	34.26

## Annexes

### Annexe 04 : Le temps de contact

T (min)	Qe VG (mg/g)	Qe fuchsine (mg/g)
1	34.73	36.2
3	35.4	36.26
5	36.96	36.53
10	39.03	33.33
20	37.41	34.84
30	39.36	33.5
60	37.84	37.76
120	35.67	36.08

### Annexe 05 : Isothermes d'adsorption

#### a- VG :

C (mg/l)	25°C		40°C		55°C	
	Ce (mg/g)	Qe (mg/g)	Ce (mg/g)	Qe (mg/g)	Ce (mg/g)	Qe (mg/g)
10	0,52	9.47	0.42	9.57	0.70	9.29
20	1,88	18.11	0.45	19.54	0.92	19.07
40	1.29	38.70	0.96	39.03	1.30	38.69
60	1.68	58.31	0.57	59.42	1.55	58.44
80	2.19	77.80	0.90	79.09	0.27	79.72
100	6.43	93.56	0.29	99.70	0.81	99.18
150	5.81	144.18	11.20	138.79	27.89	122.10
200	12.70	187.29	22.40	177.59	54.66	145.33
300	49.62	250.37	113.28	186.61	124.73	175.26
400	99.24	300.75	152.25	247.74	196.91	203.08

## Annexes

### b-Fuchsine :

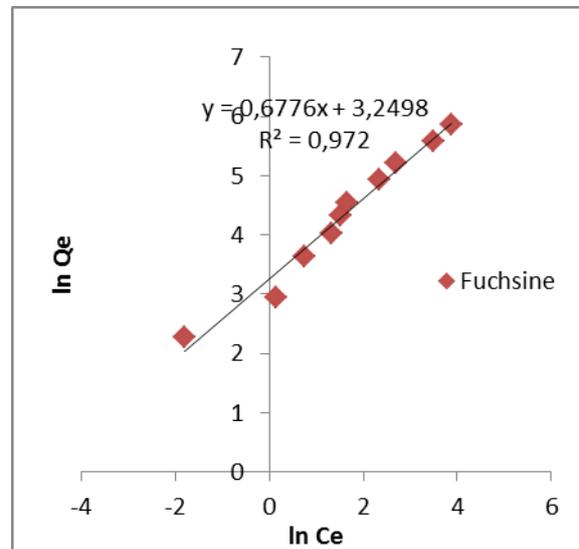
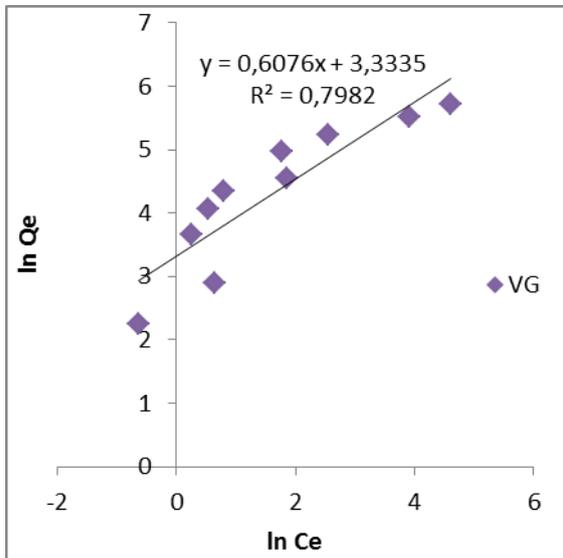
C (mg/l)	25°C		40°C		55°C	
	Ce (mg/g)	Qe (mg/g)	Ce (mg/g)	Qe (mg/g)	Ce (mg/g)	Qe (mg/g)
10	0.16	9.83	0.48	9.52	0.16	9.83
20	1.15	18.84	5.53	14.46	0.80	19.19
40	2.14	37.85	3.45	36.54	4.33	35.66
60	3.74	56.25	5.46	54.54	10.86	49.13
80	4.6	75.4	8.26	71.73	15.86	64.13
100	5.2	94.8	15.53	84.46	18.13	81.86
150	10.26	139.73	22.53	127.46	28.46	121.53
200	14.93	185.06	60	140	47.33	152.66
300	33.33	266.66	128	172	116.66	183.33
400	48.93	351.06	165.4	234.6	138	262

### Annexe 06 : Facteur de Séparation( $R_L$ ).

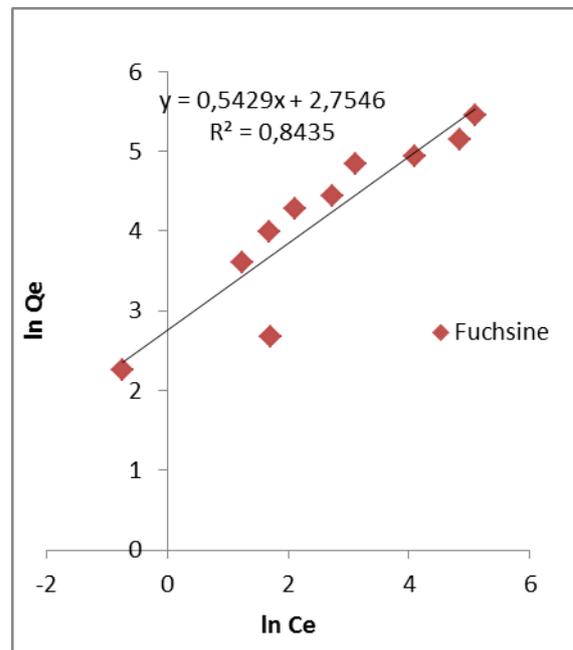
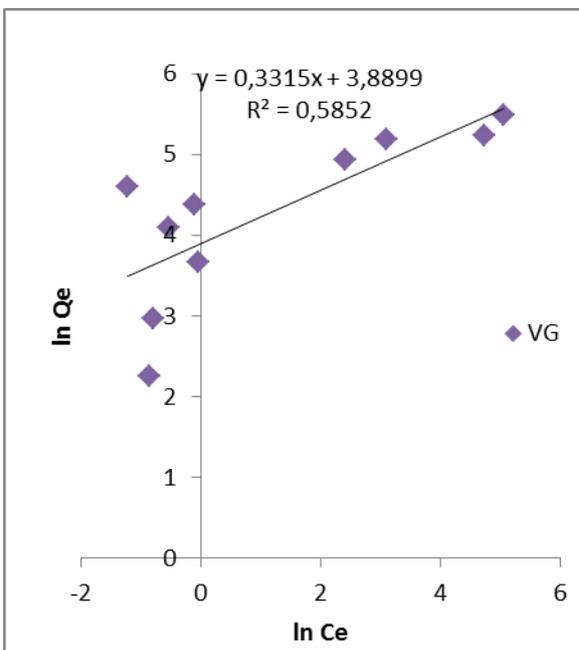
C (mg/l)	25°C		40°C		55°C	
	$R_L$ (VG)	$R_L$ (Fuchsine)	$R_L$ (VG)	$R_L$ (Fuchsine)	$R_L$ (VG)	$R_L$ (Fuchsine)
10	0.68	0.70	0.33	0.76	0.47	0.81
20	0.51	0.54	0.2	0.62	0.31	0.69
40	0.34	0.37	0.11	0.45	0.18	0.53
60	0.26	0.28	0.076	0.35	0.13	0.43
80	0.21	0.23	0.058	0.29	0.10	0.36
100	0.17	0.19	0.047	0.24	0.083	0.31
150	0.12	0.13	0.032	0.17	0.057	0.23
200	0.096	0.10	0.024	0.14	0.043	0.18
300	0.066	0.07	0.016	0.09	0.029	0.13
400	0.050	0.05	0.012	0.07	0.022	0.10

## Annexes

**Annexe 07 :** Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 25°C.

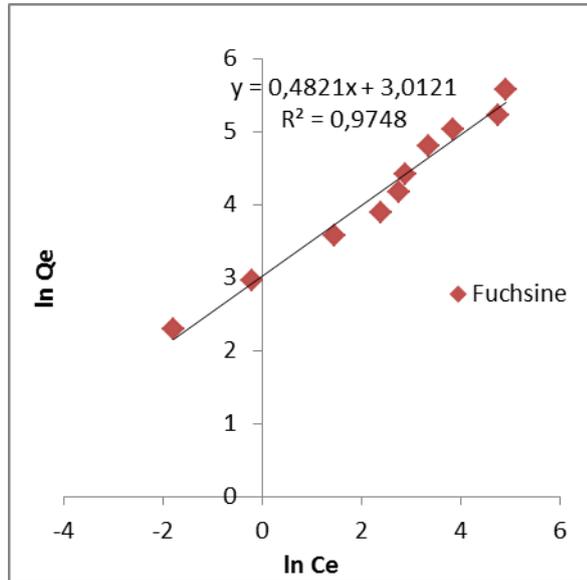
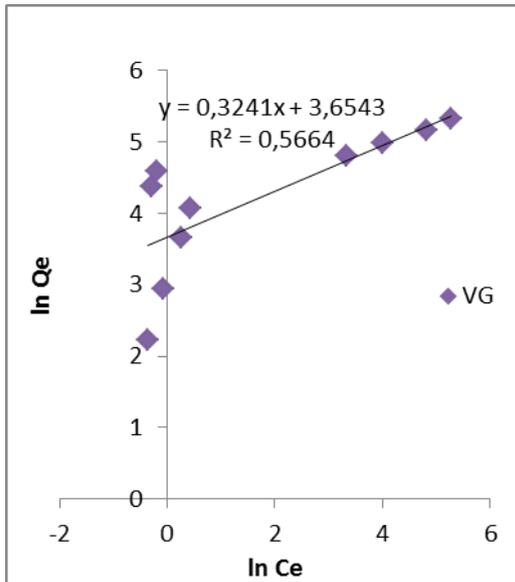


**Annexe 08 :** Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 40°C.

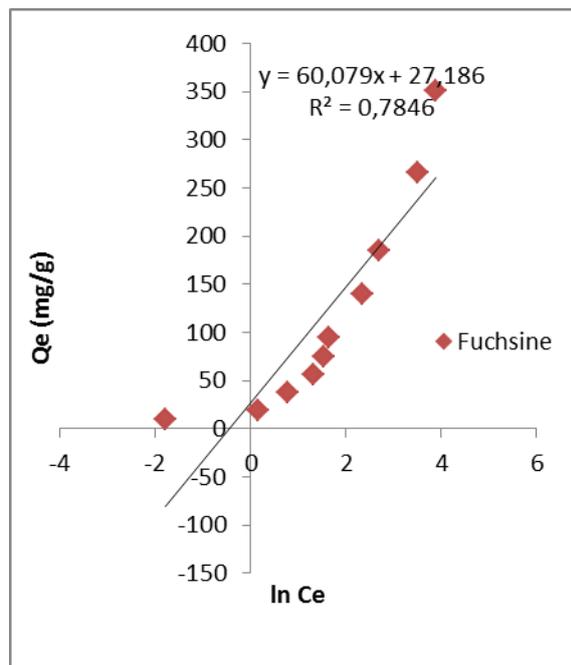
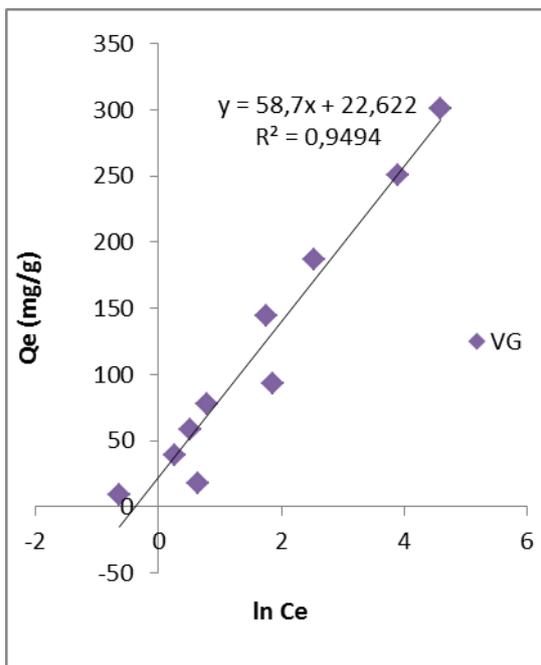


## Annexes

**Annexe 09 :** Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 55°C.

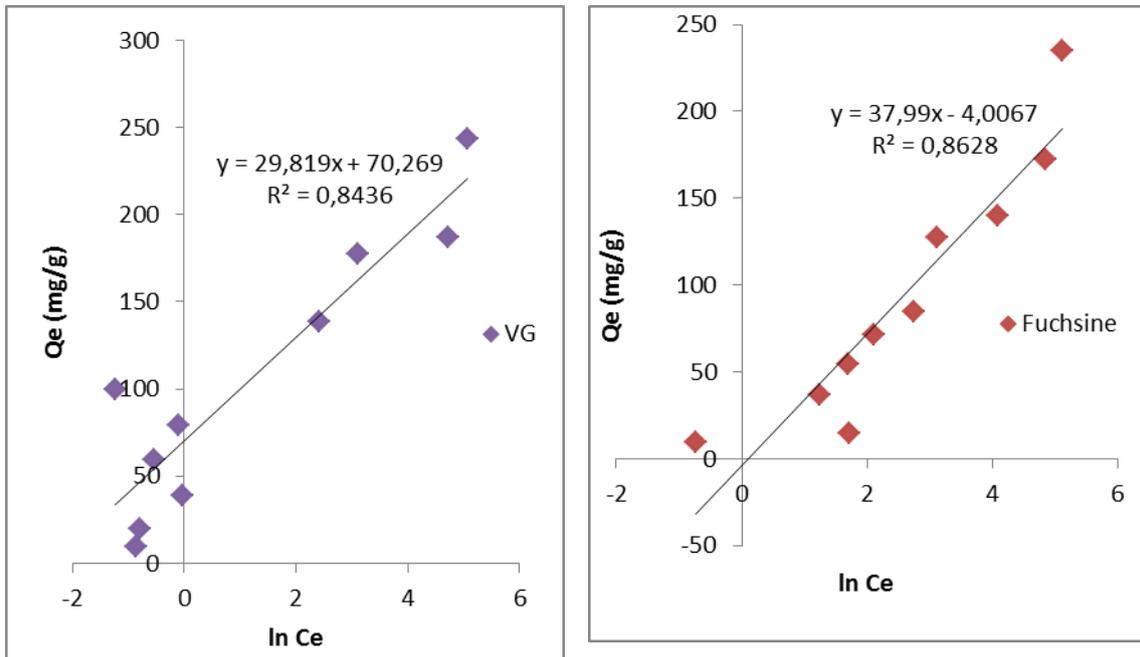


**Annexe 10 :** Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 25°C.

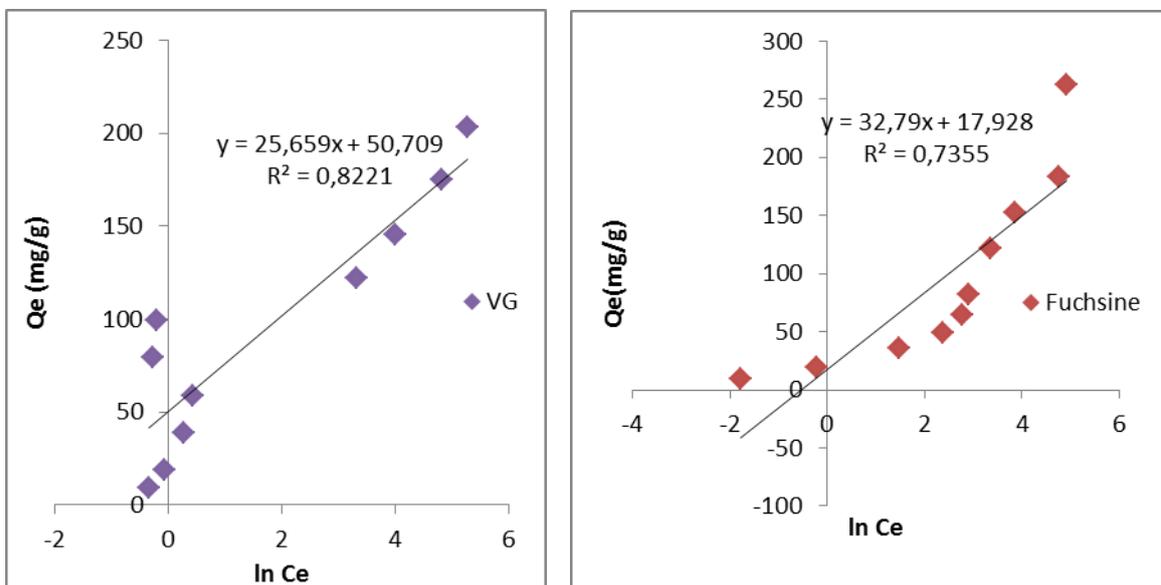


## Annexes

**Annexe 11 :** Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 40°C.



**Annexe 12:** Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 55°C.

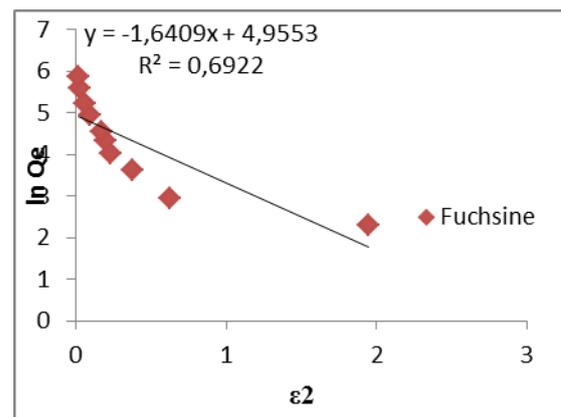
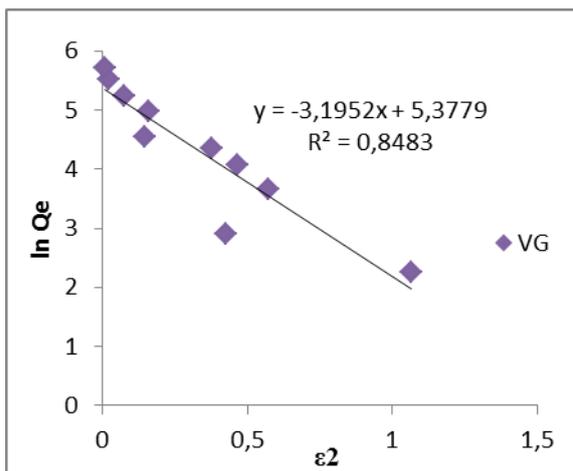


## Annexes

### Annexe 13 : Potentiel de Polanyi du modèle de D-R.

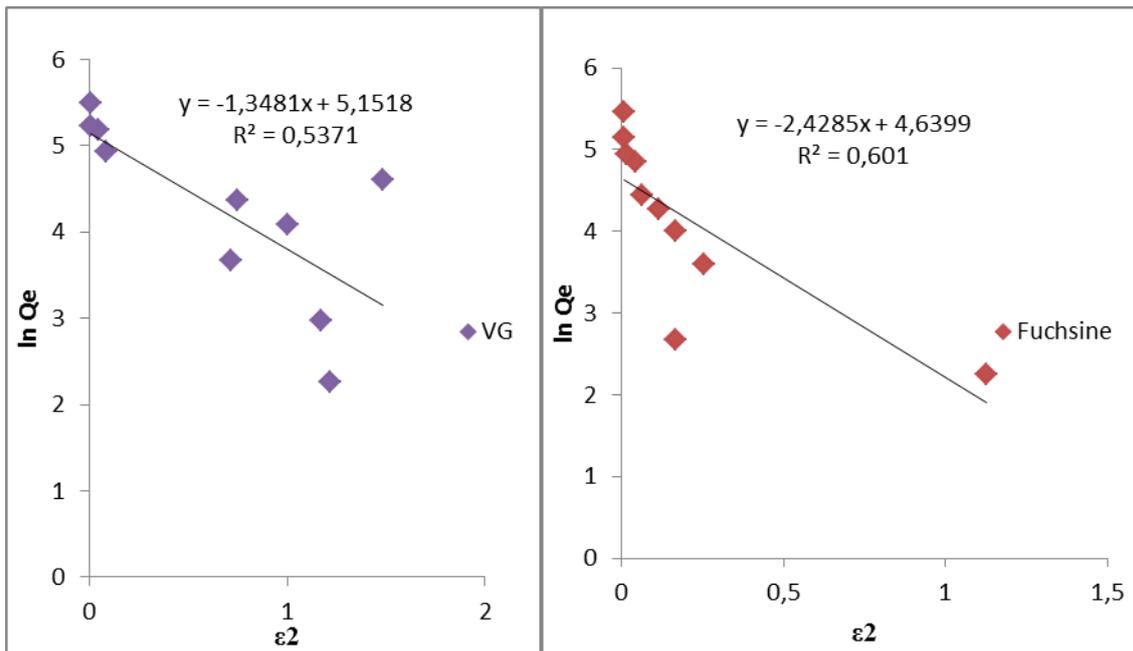
C (mg/l)	25°C		40°C		55°C	
	ε(VG)	ε (Fuchsine)	ε(VG)	ε (Fuchsine)	ε(VG)	ε (Fuchsine)
10	1.06	1,94	1,21	1,12	0,88	1.94
20	0.42	0,62	1,16	0,16	0,73	0.80
40	0.57	0,38	0,71	0,25	0,56	0.20
60	0.46	0,23	1,003	0,16	0,49	0.088
80	0.37	0,19	0,74	0,11	0,84	0.061
100	0.14	0,17	1,48	0,062	0,79	0.053
150	0.15	0,092	0,085	0,043	0,035	0.034
200	0.075	0,064	0,043	0,016	0,018	0.020
300	0.019	0,029	0,008	0,007	0,007	0.008
400	0.0100	0,020	0,006	0,006	0,005	0.007

### Annexe 14: modèle linéaire de D-R pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 25°C.

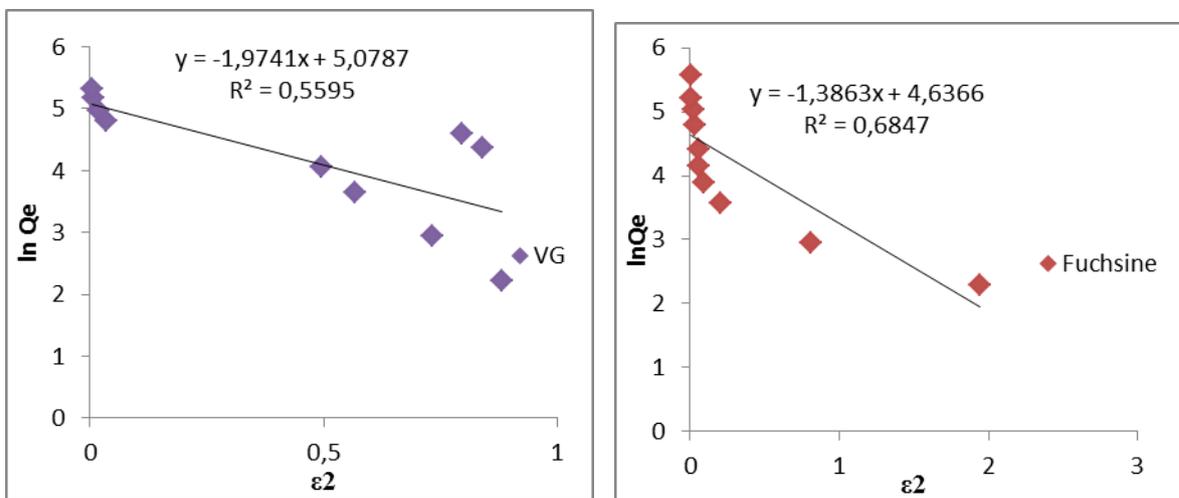


## Annexes

**Annexe 15:** Modèle linéaire de D-R pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 40°C



**Annexe 16:** Modèle linéaire de D-R pour l'adsorption du VG et de la fuchsine à 55°C.



## Résumé :

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans le domaine industriel. Ils engendrent une pollution difficile à contrôler et à mesurer. Dont le but de minimiser cette pollution dissoute, plusieurs procédés ont été utilisés parmi lequel, le procédé de biosorption des colorants par les lichens, ces derniers sont des bons témoins de la pollution. Notre étude consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel biodégradable l'espèce lichénique « *Cladonia foliacéa* » dans le procédé d'adsorption pour traiter les rejets colorés. Les essais ont été réalisés sur deux colorants cationiques ; le violet de gentiane (VG) et la fuchsine, qui ont montrés une élimination remarquable dès les 20 premières minutes. L'influence des divers paramètres a été étudiée. Le rendement de l'adsorption des deux colorants (VG et la fuchsine) est maximal pour un rapport =1 ( $m = 20\text{mg}$ ),  $\text{pH} = 7$  et un temps de contact de 60min. La cinétique d'adsorption des colorants est mieux représentée par le modèle pseudo-second-order. La capacité d'adsorption du colorant par les lichens est avérée importante pour le VG que la fuchsine. Tous les modèles à trois paramètres testés s'appliquent bien aux résultats expérimentaux mieux que les modèles à deux paramètres. Donc, Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de ces matériaux « *Cladonia Foliacéa* », en matière de dépollution des milieux aqueux contaminés par les colorants organiques.

**Mots Clés :** Bio sorption, lichen, le violet de gentiane, la fuchsine, isothermes d'adsorption, cinétiques d'adsorption, modèles à trois paramètres, paramètres thermodynamique.

## المخلص

يؤدي الاستخدام المكثف للأصبغ في الحياة اليومية إلى ظهور مشاكل عديدة سواء في البيئة أوفي المجال الصناعي. إنها تولد تلوثا يكون منال صعب السيطرة عليه وقياسه. ويهدف الحد من التلوث البيئي الناتج عن الاصباغ، تستخدم العديد من الطرق من بينها عملية (biosorption) باستخدام مواد طبيعية (Lichens) والتي تعتبر من الأساليب الفعالة جدا. تهدف الدراسة إلى استخدام مادة طبيعية جديدة من أنواع (Lichens) القابلة للتحلل « *Cladonia foliacéa* » في عملية امتصاص التلوث في مياه التصريف الملوثة بالأصبغ. وقد أجريت الاختبارات المخبرية على اثنين من الأصباغ الموجبة: البنفسجي الجنطيانا (VG) والفوكسين، والتي أظهرت القضاء على التلوث خلال 20 دقيقة الأولى. كما تم دراسة أثر المعاملات الأخرى وقد تم إستنباط النماذج الرياضية ذات المستوى الثاني والثالث للعملية. تشير الدراسة على فاعلية مادة « *Cladonia Foliacéa* » في إزالة التلوث من البيئات المائية الخاضعة للتلوث من خلال الأصباغ.

**الكلمات الدالة :** التلوث البيئي، الأصباغ، عملية (biosorption) ، معاملات الديناميكا الحرارية، النماذج الرياضية .

## Abstract:

The intensive use of the dyes in the everyday life generated problems as well in the environment as in the industrial field. They generate a pollution difficult to control and measure. The goal to minimize this dissolved pollution, several processes were used among which, the process of biosorption of the dyes by the lichens, the latter are good witnesses of pollution. Our study consists has to use a new biodegradable natural adsorbent the lichenous species “*Cladonia foliacéa*” in the process of adsorption to treat the rejections colorés. The tests were carried out on two cation dyes; the purple one of gentian (VG) and the fuchsine, which showed a remarkable elimination dice the first 20 minutes. The influence of the various parameters was studied. The output of the adsorption of two dyes (VG and fuchsine) are maximum for a report/ratio =1 ( $m = 20\text{mg}$ ),  $\text{pH} = 7$  and a time of

contact of 60min. The kinetics of adsorption of the dyes is represented better by the model pseudo-second-order. The capacity of adsorption of the dye by the lichens is proven important for the VG that fuchsine. All the models with three parameters tested apply well to the experimental results better than the models with two parameters. Therefore, the results obtained at the time of this study show the effectiveness of these materials “Cladonia Foliacéa”, as regards depollution of the aqueous mediums contaminated by the organic dyes.

**Key words:** Bio sorption, lichen, the purple one of gentian, fuchsine, isotherms of adsorption, kinetics of adsorption, models with three parameters, parameters thermodynamics.