

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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 : Science de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences biologiques

Spécialité : microbiologie appliquée à l'environnement

Thème

Etude cinétique et thermodynamique de la biosorption  
compétitive du Bleu de Méthylène et Violet de Gentiane par  
des lichens modifiés thermiquement

Présenté et soutenu publiquement le 02/06/2017 par :

- M<sup>r</sup> : BOUTEBAK KHALED
- M<sup>lle</sup> : BOUDJEMAA AHLEM

**JURY :**

- Président : M<sup>r</sup>. SASSI.M
- Promoteur : M<sup>r</sup>. KADIS

Année universitaire : 2016/2017

*"La vie n'est facile pour personne. Et alors?  
Il faut faire preuve de persévérance et surtout de confiance en soi. Il  
faut être convaincu qu'on est doué pour quelque chose et que  
Cette chose, quel qu'en soit le prix, doit être atteinte".*

# *Remerciements*

Nos premiers remerciements vont à Allah pour tout le courage et la force qu'il nous donne pour faire ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur Ms KADI Samir, pour nous avoir constamment guidé tout long de notre projet et pour les précieux conseils qu'il nous donnés, et pour leurs serviabilités, leurs disponibilités et leurs conseils constructifs. Encore une fois mille mercis

A l'adresse de Mr SASSI Med le chef de notre spécialité, Nous exprimons nos plus vifs sentiments de très hautes considérations d'avoir accepté de présider le jury, malgré ses diverses préoccupations inhérentes à ses hautes responsabilités et ceci m'honore amplement et nos remerciements les plus sincères en guise de notre humble reconnaissance pour la tension qu'il a prêtée à notre travail.

Nous souhaitons également adresser nos remerciements :

A monsieur AIT HAMOU Med, chef de département des sciences de la nature et de la vie pour leur aide et leur conseil.

A tous membres de laboratoire chercheurs, techniciens et ingénieurs avec qui nous eux le plaisir de travailler.

En fin nous remercions infiniment Mr Benchaib Maarouf, et plus particulièrement nos parents pour leurs encouragements et leurs soutiens sans faille pendant les moments difficiles. Et bien sûr un grand merci a tous nos amis.



## *Dédicaces*

*A mes parents*

*Je leur dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance  
et de profonde gratitude, tous les sacrifices consentis.*

*Qu'ils voient en moi la fille qu'ils ont souhaité avoir.*

*A ma sœur ASMAA, à mes frères et toute ma famille,*

*Qui m'ont toujours soutenu par leurs encouragements.*

*Pour tout l'amour qu'ils m'ont prodigués.*

*Qu'ils me soient possible de leurs exprimer*

*Ma profonde gratitude.*

*A mon oncle MERABET MOSTAPHA*

*A tous mes amies*

*Boudjemàa Ahlem*



## *Dédicace*

*Je remercie le bon Dieu le tout miséricordieux pour la faveur de l'islam, de m'avoir donné la santé, la volonté, la force sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé et pour tout ce qu'il m'a offert dans cette vie.*

*J'offre ce modeste travail :*

*A ceux qui m'ont mis au monde, que je respect et qui m'honorent, ma mère et mon père*

*A mes chers frères, Mohamed et Younes*

*A mes chères sœurs.*

*A tout mes amis, ils sont nombreux ils se reconnaîtront sûrement*

*A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.*

*BOUTEBAK KHALED*



## *Liste des tableaux*

---

### **Liste des tableaux :**

Tableau 1: paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre pour le Violet de Gentiane dans le système binaire .....	37
Tableau 2: paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire .....	37
Tableau 3: paramètres cinétiques du modèle de pseudo second-ordre pour le Violet de Gentiane dans le système binaire .....	39
Tableau 4: paramètres cinétiques du modèle de pseudo second-ordre pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire .....	39
Tableau 5: paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le Violet de Gentiane dans le système binaire .....	41
Tableau 6: paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire .....	42
Tableau 7: paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le Violet de Gentiane dans le système binaire .....	43
Tableau 8: paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire .....	43
Tableau 9 : Paramètres du modèle de L-E.....	51
Tableau 10 : Paramètres du modèle de LEM .....	54
Tableau 11 : Paramètres du modèle de L-E avec Qmax modifié .....	57
Tableau 12: Paramètres du modèle de Freundlich étendu .....	60
Tableau 13 : Paramètres du modèle de Sips .....	63
Tableau 14 : Paramètres du modèle de Toth .....	66
Tableau 15: grandeurs thermodynamiques du VG et du BM.....	68

## Liste des figures

---

### Liste des figures :

Figure 1 : Protocol expérimental.....	16
Figure 2: Lichen Xanthoria Parietina .....	17
Figure 3: Schéma d'une microscopie infra rouge à transformée de Fourier .....	18
Figure 4: Schéma de principe de spectrophotomètre UV/Visible.....	19
Figure 5: Spectres FTIR des lichens traités thermiquement.....	26
Figure 6: l'évolution de l'absorbance de VG en fonction de la longueur d'onde .....	27
Figure 7: l'évolution de l'absorbance de BM en fonction de la longueur d'onde.....	28
Figure 8: courbe d'étalonnage du Violet de gentiane .....	28
Figure 9: courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène .....	29
Figure 10: Effet de pH sur l'adsorption de VG par les lichens traités thermiquement .....	30
Figure 11: Effet de pH sur l'adsorption de BM par les lichens traité thermiquement .....	31
Figure 12: Effet du temps de contact sur la fixation du VG par les lichens modifiés.....	32
Figure 13: Effet du temps de contact sur la fixation du BM par les lichens modifiés .....	32
Figure 14: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 60°C .....	33
Figure 15: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 80°C .....	33
Figure 16: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 100°C .....	34
Figure 17: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 120°C .....	34
Figure 18: Evolution de la sélectivité, en fonction du temps, pour l'ensemble des matériaux	35
Figure 19: l'application du modèle pseudo second-ordre pour le VG .....	38
Figure 20: l'application du modèle pseudo second-ordre pour le BM.....	38
Figure 21: l'application du modèle de diffusion intra-particulaire pour le VG .....	40
Figure 22: l'application du modèle de diffusion intra-particulaire pour le BM.....	41
Figure 23: représentation graphique des isothermes de l'adsorption du VG pour L-60, L-80, L-100 et L-120°C .....	45
Figure 24: représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM pour L-60, L-80, L-100 et L-120°C .....	46

Figure 25: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (VG) en compétition avec le (BM) sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) .....	47
Figure 26: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (BM) en compétition avec le (VG) sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS).....	48
Figure 27: modélisation des équilibres d'adsorption de VG en compétition avec le BM sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de Langmuir étendu modifié.....	52
Figure 28: modélisation des équilibres d'adsorption de BM en compétition avec le VG sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de Langmuir étendu modifié.....	53
Figure 29: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition BM sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de langmuir étendue (LE) .....	55
Figure 30: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition VG sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de langmuir étendue (LE) .....	56
Figure 31: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition BM sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de freundlich étendue .....	58
Figure 32: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition VG sur <i>Xanthoria parietina</i> par l'équation de freundlich étendue.....	59
Figure 33: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition avec le BM sur <i>Xanthoria parietina</i> par le modèle compétitif de Sips .....	61
Figure 34: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition avec le VG sur <i>Xanthoria parietina</i> par le modèle compétitif de Sips .....	62
Figure 35: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition avec le BM sur <i>Xanthoria parietina</i> par le modèle compétitif de Toth .....	64
Figure 36: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition avec le VG sur <i>Xanthoria parietina</i> par le modèle compétitif de Toth.....	65
Figure 37: grandeurs thermodynamiques du VG .....	67
Figure 38: grandeurs thermodynamiques du BM.....	67



## Liste des abréviations

BM : bleu de méthylène.

VG : violet de gentiane.

MS : matière sèche.

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau incident.

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

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

A : Absorbance de la solution (sans unité).

I : Intensité du faisceau émergent.

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$ )

C : Concentration massique du composé dosé (g/L).

L : Epaisseur de la cuve (cm).

$\epsilon$  : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ( $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ ).

M : Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ ).

pH : potentiel hydrogène.

V : volume de la solution (L).

C : concentration molaire de l'espèce colorée (en  $mol \cdot L^{-1}$ ).

Ar : adsorption relative.

Qt : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

Qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Qm : quantité adsorbée à saturation (mg/g).

S : adsorption sélective.

SSD : La somme des carrés des écarts.

G : Enthalpie libre (joule/mole).

S : Entropie libre (joule/mole.K).

H : Enthalpie (joule/mole).

R : constante de gaz universel (8.314KJ/mol).

T : Température (°C).

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

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>).

t : Temps de contact (min).

K<sub>id</sub> : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min<sup>1/2</sup>).

K<sub>f</sub> : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

C<sub>e</sub> : concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

a<sub>ij</sub> : coefficients de compétition pour l'adsorbat i en présence du composé j.

K<sub>fi</sub> et n<sub>i</sub> : coefficients de Freundlich du soluté i adsorbé seul (corps purs).

K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> : constantes d'équilibre d'adsorption du constituant 1 et 2 respectivement.

E.R.M : Erreur Relative Moyenne.

L-60 : lichens traités à 60°C.

L-80 : lichens traités à 80°C.

L-100 : lichens traités à 100°C.

L-120 : lichens traités à 120

# Sommaire

---

## Sommaire

Introduction générale : .....	12
I.1.Objectif du travail : .....	15
I.2. Date et lieu de travail : .....	15
I.3. Matériels et méthodes : .....	15
I.3.1. Appareillages : .....	15
I.3.2. Réactifs et étalons : .....	15
I.3.3. Protocole expérimental : .....	16
I.3.4. Préparation du biosorbant : .....	17
I.3.4.1.Xanthoria Parietina : .....	17
I.3.4.1.a. Classification Scientifique : .....	17
I.3.4.1.b. Description : .....	17
I.3.5. Méthodes instrumentales d'analyses : .....	18
I.3.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	18
I.3.5.2.a. La spectrophotométrie UV-Visible : .....	19
I.3.5.2.b. Détermination de la longueur d'onde spécifique : .....	20
I.3.5.2.c. Courbe d'étalonnage : .....	20
I.3.6. Les paramètre influençant l'adsorption : .....	21
I.3.6. 1. Effet du pH : .....	21
I.3.6.2. influence du temps de contact : .....	21
I.3.6.3. Effet de la concentration initiale et de température : .....	21
I.4. Adsorptions relative et sélective : .....	22
I.5. Modélisation des cinétiques : .....	22
I.6. Isothermes d'adsorption : .....	23

I.7. Les grandeurs thermodynamiques : .....	24
II.1. Analyse FTIR.....	26
II.2.Détermination de la longueur d'onde maximale :.....	27
II.3.Courbe d'étalonnage : .....	28
II.4.Effet du pH : .....	29
II.5.Temps de contact équimolaire: .....	31
II.6. Adsorptions relative et sélective :.....	33
II.7.Validation des modèles cinétiques :.....	35
II.7.1.Modèle de pseudo premier ordre : .....	36
II.7.2.Modèle de pseudo-second ordre : .....	37
II.7.3.Modèle de diffusion intra-particulaire : .....	40
II.7.4.Modèle de diffusion de Boyd : .....	42
II.8. Isothermes d'adsorption.....	44
II.8.1.Modélisation des isothermes d'adsorption : .....	46
II.8.1.1 Modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) :.....	46
II.8.2. Modèle de Langmuir étendu (LE) : .....	50
II.8.3. Modèle de Langmuir étendu modifié (LEM) : .....	52
II.8.4. Modèle de Langmuir étendu (LE) avec qm modifié : .....	55
II.8.5. Modèle de Freundlich étendu : .....	58
II.8.5. Modèle compétitif de Sips :.....	61
II..6. Modèle compétitif de Tôth : .....	64
II.8. Calculs des grandeurs thermodynamiques :.....	67
Conclusion.....	70
Références Bibliographique .....	72
Annexe .....	77
Résumé.....	93



*Introduction générale*

## *Introduction*

---

### Introduction générale :

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable, le problème est mondial, dans certains secteurs, il est devenu suffisamment aigu pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensive dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle.

En effet, les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, industries textiles, l'impression papier et la photographie, constituent des sources multiples de la pollution de l'eau. En plus de cela, l'eau est de plus en plus rare à cause des sécheresses répétées liées directement au réchauffement de l'atmosphère.

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans un certain nombre de procédés industriels, tels que les industries textiles, l'impression papier et la photographie. Plusieurs stratégies sont actuellement disponibles pour éliminer la couleur des effluents industriels.

Il s'agit notamment de procédés physiques tels que les technologies membranaires, les procédés chimiques tels que l'ozonation, les méthodes physico-chimiques, l'adsorption, la précipitation chimique, la floculation, la photolyse et l'extraction de paires d'ions et des processus biologiques tels que la biodégradation et la bioadsorption. Ce dernier procédé est basé sur l'utilisation de la capacité de sorption du matériel biologique. Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelles, etc.

Les lichens sont les organismes symbiotiques se composant de deux associés, un est fongique (mycosymbiote), et l'autre est chlorophyllien (photosymbiote) qui peut être une algue verte ou une cyanobactérie. [1],

Les lichens se développent partout des côtes rocheuses aux sommets des montagnes, des régions polaires aux tropiques sur des roches aux arbres, le sol, bâtiments, même de temps en temps sur les feuilles, le seul habitat principal où ils sont absents est la mer profonde. [2]

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre, ils sont présents dans l'environnement dans différent variété,

Dans ce contexte l'utilisation des lichens (*xanthoria parietina*) traités thermiquement comme des biosorbants à l'objectif de purifier les eaux usées pollués par des colorants bleu de méthylène et le violet de gentiane.

Le manuscrit présentant tout le travail expérimental est structuré en deux chapitres précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion générale.

Le premier chapitre sera réservé aux matériels et méthodes utilisés lors de l'étude expérimentale de l'adsorption compétitive équimolaire du violet de gentiane et du bleu de méthylène par les lichens modifiés, Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, temps de contact, effet de la concentration et la température.

Le deuxième chapitre rassemble les résultats expérimentaux des paramètres optimisés et leurs interprétations. A fin évaluer la vitesse de réaction et le mécanisme de l'adsorption compétitive équimolaire du Bleu de Méthylène et Violet de Gentiane par des lichens modifiés, quatre modèles simplifiés sont utilisés: modèle pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre, modèle de la diffusion intra-particule et modèle de Boyd. Pour décrire les isothermes d'adsorption nous avons utilisé les modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), Langmuir étendu (LE), Langmuir étendu modifié (LEM), Langmuir étendu (LE) avec  $q_m$  modifiée, Freundlich étendu, modèle compétitif de Sips et le modèle compétitif de Tôth. A la fin nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques.

## *Matériels et Méthodes*



## *Matériel et méthode*

---

### I.1. Objectif du travail :

Notre travail porte sur la biosorption compétitive équimolaire des colorants, le violet de gentiane et bleu de méthylène, par des lichens (*Xanthoria Parietina*) traités thermiquement. 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 d'écologie animale, Technologie alimentaire, physiologie végétale, microbiologie, biochimie de la faculté des sciences de la nature et de la vie universités (Ibn Khaldoun) Tiaret, durant la période allant du 31 janvier au 31 mars 2017.

### I.3. Matériels et méthodes :

#### I.3.1. Appareillages :

- pH-mètre. (LEYBOLD-HERAEUS)
- Agitateur magnétique. (Stuart)
- Bain marie secoué. (G FL)
- Balance. (K E R N)
- Centrifugeuse. (SIGMA)
- Spectrophotomètre (UV/Visible). (VWR)
- Etuve. (EDELSTAHL RostFrei)
- Spectroscopie FTIR. (SHIMADZU) (FTIR-8400s)

#### I.3.2. Réactifs et étalons :

- violet de gentiane.
- Bleu de méthylène.
- Acide chlorhydrique (HCl) (0,1N)
- L'hydroxyde de sodium (NaOH) (0,1N)
- Eau distillée.

### I.3.3. Protocole expérimental :

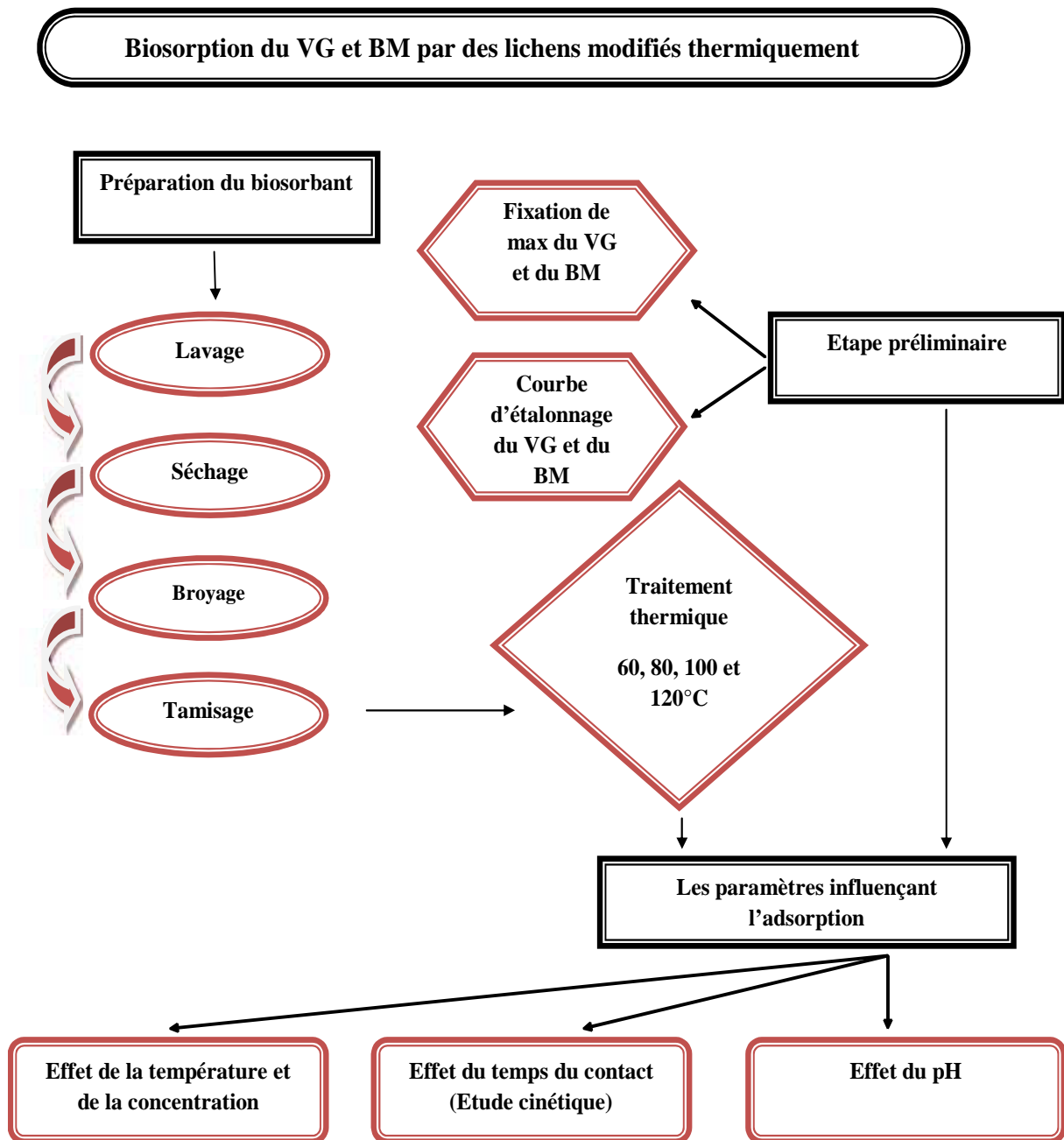


Figure 1 : Protocole expérimental

#### I.3.4. Préparation du biosorbant :

Les lichens ce sont des végétaux résultant de l'association étroite d'une algue et d'un champignon, et constituant avec eux, l'embranchement des thallophytes. [3]

##### I.3.4.1.Xanthoria Parietina :

###### I.3.4.1.a. Classification Scientifique :

Régne : Fungi

Embranchement : Ascomycota

Classe : Lecanoromycetes

Ordre : Teloschistales

Famille : Teloschistaceae

Genre : Xanthoria [4]

###### I.3.4.1.b. Description :

Thalle foliacé, jaune orange ; lobes plats, 1-6 mm de large, arrondis aux extrémités. Certains spécimens peu éclairés ont une teinte plus ou moins verdâtre.



**Figure 2: Lichen Xanthoria Parietina**

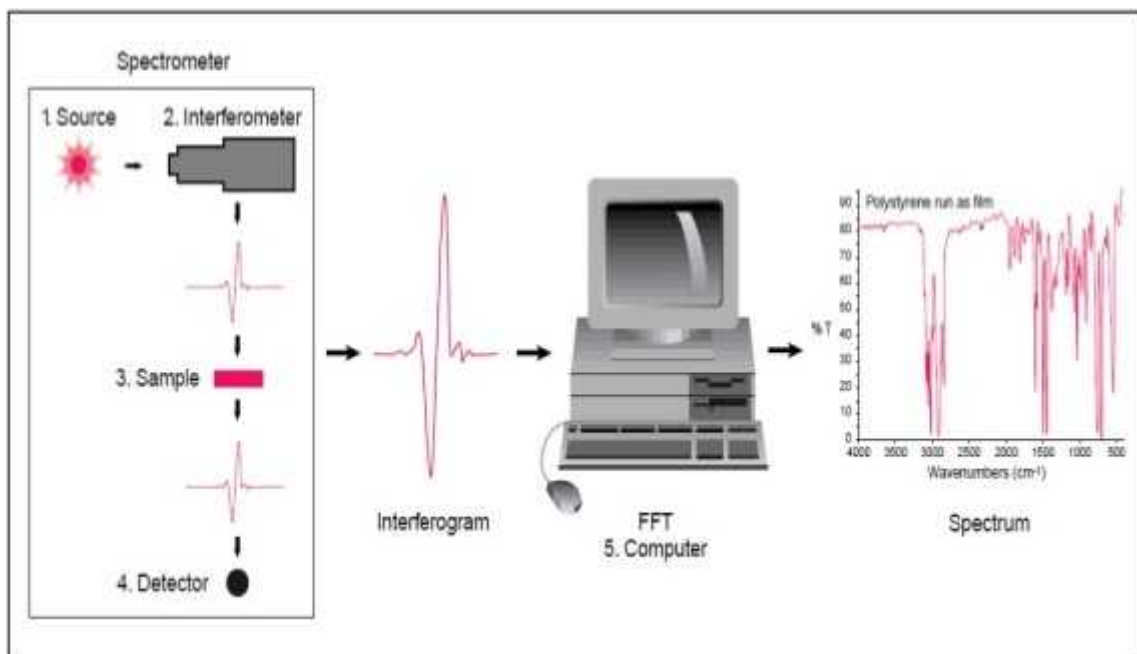
➤ Un traitement préliminaire à comporté 4 étape :

- a. **Lavage** : le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse du lichen avec une quantité d'eau distillée.
- b. **Déshydratation des talles** : la méthode habituelle est la déshydratation en étuve à 60°C pendant 12 heures. Les talles déshydratées ont été pesées pour obtenir le poids de matière sèche (MS) constant.
- c. **Broyage** : cette étape est éminemment critique car elle peut être source de contamination ou de pertes. Pour les lichens, le broyeur utilisé est un mortier agate.
- d. **Traitement thermique** : Ce traitement repose sur l'activation thermique des lichens dans l'étuve à 60°C, 80°C, 100°C et 120°C pendant 2h. [5]

### I.3.5. Méthodes instrumentales d'analyses :

#### I.3.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

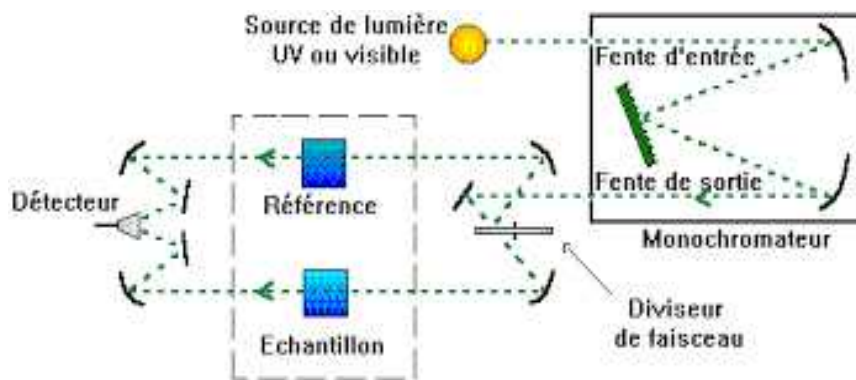
La spectroscopie infrarouge est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [6]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.



**Figure 3: Schéma d'une microscopie infra rouge à transformée de Fourier**

### I.3.5.2. La spectrophotométrie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines: ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde. le principe de fonctionnement est représenté sur la figure suivante : [7]



**Figure 4: Schéma de principe de spectrophotomètre UV/Visible**

- **Loi de Beer-Lambert :** Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$  est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = Lg (I_0 / I) = k. c. l.....(1)$$

Avec:

**A :** Absorbance

**I :** Intensité du faisceau émergent

**$I_0$  :** Intensité du faisceau incident

**K :** Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $L.cm^{-1} .g^{-1}$ )

**C :** Concentration massique du composé dosé (g/L)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

On peut écrire :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \dots\dots\dots (2)$$

Avec:

C = c /M : Concentration en quantité de matière (mol.L-1)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire (g.mol-1)

$\epsilon$  =M. k : Coefficient spécifique d'absorbance molaire (L.cm-1 .mol-1)

Le coefficient  $\epsilon$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux.

#### I.3.5.2.a. Détermination de la longueur d'onde spécifique :

Pour déterminer la longueur d'onde spécifique qui donne la meilleur absorbance de VG et BM, on a préparé d'abord deux solutions de ces colorants à une concentration 10mg/l. Par la suite on a réalisé un balayage des longueurs d'ondes dans le domaine du visible en utilisant spectrophotomètre. Pour le VG, on a réalisé un balayage entre 540nm et 610nm et pour le BM entre 540nm et 750nm.

#### I.3.5.2.b. Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, le Violet de Gentiane absorbe dans le domaine visible ( $\lambda = 560\text{nm}$ ). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du VG à des concentrations connues (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg/l) sont utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage. De la même manière on a procédé pour tracer la

courbe d'étalonnage relative au bleu de méthylène en fixant la longueur d'onde du spectrophotomètre à  $\lambda = 650\text{nm}$ .

### I.3.6. Les paramètres influençant l'adsorption :

#### I.3.6.1. Effet du pH :

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Ce paramètre agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

Afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du VG et du BM par des lichens modifiés thermiquement, on a mis au contact 20mg de chaque matériau avec 20ml du colorant (de concentration de 40mg/l)(S/L) [8], à une température 25°C, et un temps de contact de 120min et sous une fréquence d'agitation de 150 tours /min et cela à différents pH (2,3,4,5,6,7,8,9,10) .

Les pH ont été ajustés par l'ajout de quelques gouttes de NaOH (0,1 N) ou du HCl (0,1 N).

#### I.3.6.2. influence du temps de contact :

Sous les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudié la cinétique d'adsorption compétitive de 20ml d'une solution équimolaire (40mg/l) du VG et du BM par 0,02 g des lichens modifiés thermiquement à pH égal à 6, en fonction du temps, (de 1min à 120min) sous une agitation de 150tours/min.

#### I.3.6.3. Effet de la concentration initiale et de température :

L'étude de l'effet de concentration initiale du BM et VG sur l'adsorption compétitive équimolaire a été réalisée en maintenant constant les paramètres suivants : masse de biosorbant =20mg, le volume du Bleu de Méthylène et du Violet de Gentiane=20ml (S/L=1), temps de contact= 60min, fréquence d'agitation =150tours/min et pH=6 à des températures 25, 40 et 55°C. Les concentrations initiales équimolaire du BM et du VG sont (10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300 et 400 mg/l).

#### I.4. Adsorptions relative et sélective :

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [9]:

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \dots\dots\dots (3)$$

Avec :

$[Q_t]_B$  : quantité adsorbée dans le système binaire à l'instant t

$[Q_t]_S$ : quantité adsorbée dans le système single au même instant t

L'adsorption sélective dans le système binaire est défini par:

$$S = \frac{(A_r)_{VG}}{(A_r)_{BM}} \dots\dots\dots(4)$$

Avec :

$(A_r)_{VG}$ : Adsorption relative de VG

$(A_r)_{BM}$ : Adsorption relative de BM

#### I.5. Modélisation des cinétiques :

Les études des cinétiques sont réalisées pour évaluer la vitesse de réaction et le mécanisme d'adsorption compétitive équimolaire du Bleu de Méthylène et Violet de Gentiane par des lichens modifiées. Quatre modèles simplifiés sont utilisés, modèle pseudo-premier-ordre, pseudo-second-ordre, modèle de la diffusion intra-particule et modèle de Boyd.



## I.6. Isothermes d'adsorption :

Lorsque plusieurs composés chimiques (polluants) sont présents lors du processus d'adsorption, des interférences et des phénomènes de compétition sur les sites d'adsorption se produisent et conduisent à des formulations mathématiques complexes des équilibres.

Plusieurs isothermes ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption compétitive du Bleu de Méthylène et Violet de Gentiane par des lichens modifiées. Sept modèles abrégés sont utilisés, modèles de Shindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), modèle de Langmuir étendu (LE), modèle de Langmuir étendu modifié (LEM), modèle de Langmuir étendu (LE) avec  $q_m$  modifié, Freundlich étendue, modèle compétitif de Sips, modèle compétitif de Tôth .

Ainsi, différents modèles ont été testés dans le but de trouver une relation mathématique entre  $C_e$  (concentration du soluté dans la solution à l'équilibre mg/l) et  $Q_e$  (quantité du soluté adsorbée à l'équilibre mg/g). L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi trois types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [10, 11, 12], On peut citer :

### 1. L'erreur relative moyenne (ERM%)

$$ERM\% = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \right| \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

### 2. La somme des carrés des écarts (SSE)

$$SSD = \sum (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad \dots\dots\dots(6)$$

En outre, un autre paramètre a été utilisé pour évaluer la validité des isothermes théoriques, il s'agit du coefficient de corrélation  $R^2$ . Il est bien clair que plus les valeurs des erreurs sont faibles c'est-à-dire ERM tends vers 0%,  $SSE = 10^{-4}$ ,  $R^2$  tend vers 1, plus le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption.

### I.7. Les grandeurs thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$G = H - T S \dots\dots\dots (7)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes enthalpique ( $H$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique ( $S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. [13]

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff ;

$$\ln K_d = (- H/R.T) + ( S/R) \dots\dots\dots(8)$$

Où

$K_d$  : Coefficient de distribution.

$H$  : Enthalpie Joule/mole).

$S$  : Entropie (Joule/mole K).

$T$  : Température absolue (°K).

$R$  : Constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole.K)

## *Résultats et Discussions*

## Résultat et discussion

### II.1. Analyse FTIR

Les spectres IR ont été acquis à travers un spectromètre à transformée de Fourier. L'appareil utilisé est SHIMADZU (FTIR-8400S). Les spectres FTIR de l'ensemble de nos échantillons sont présentés sur la figure 5.

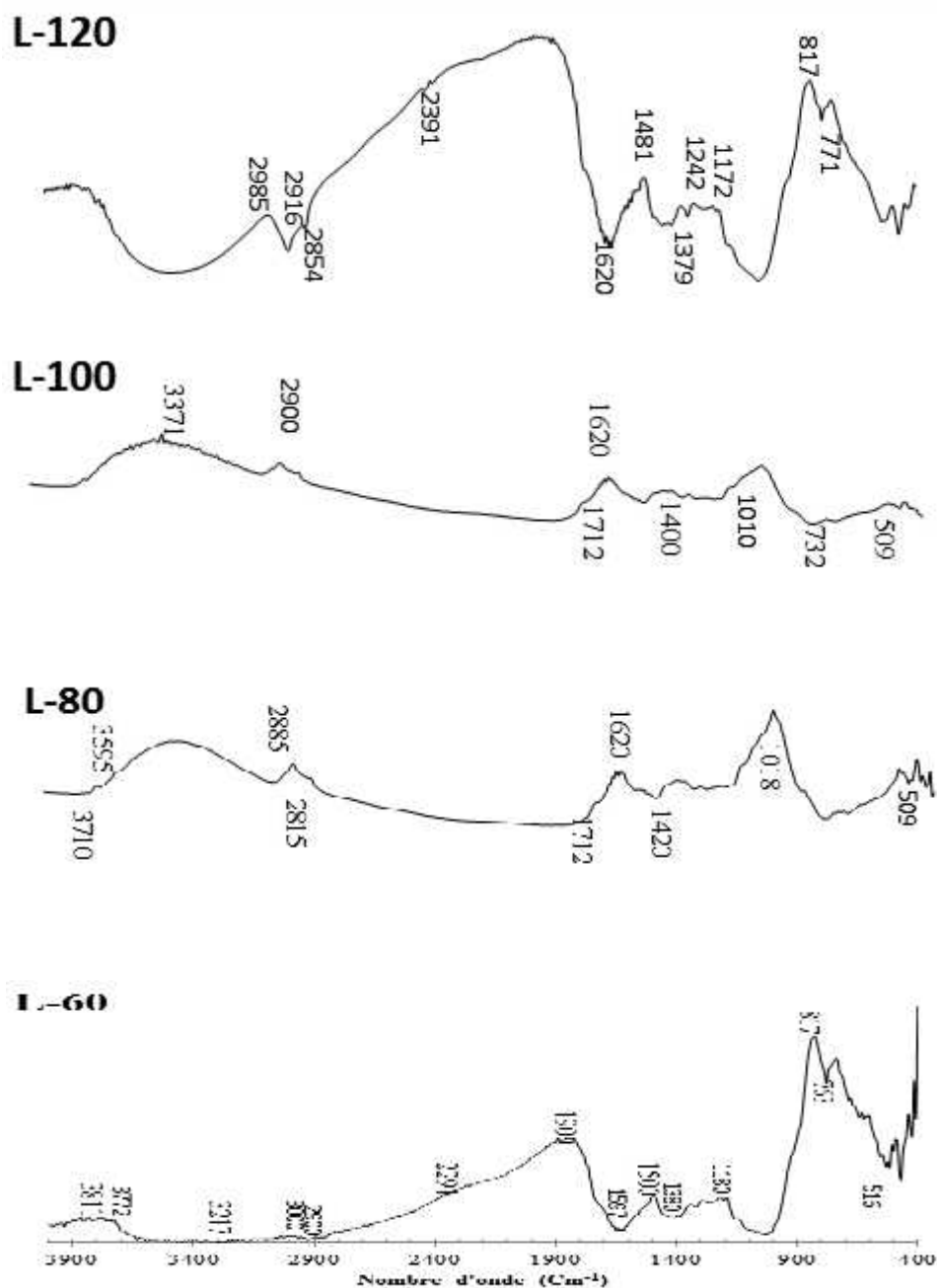
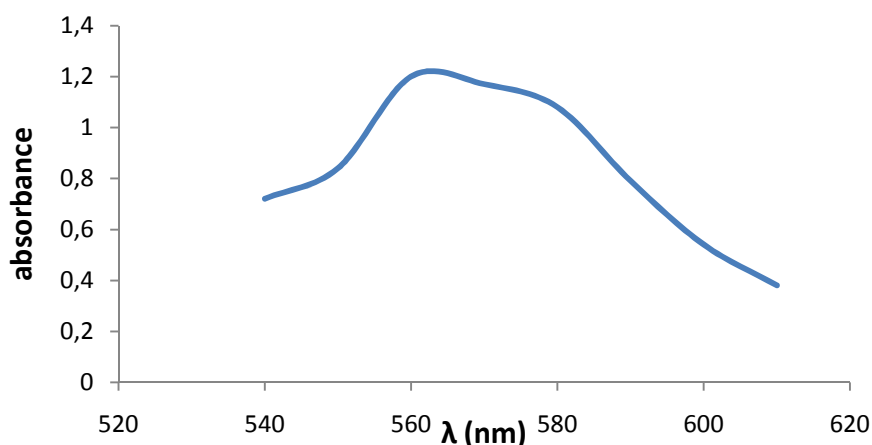


Figure 5: Spectres FTIR des lichens traités thermiquement

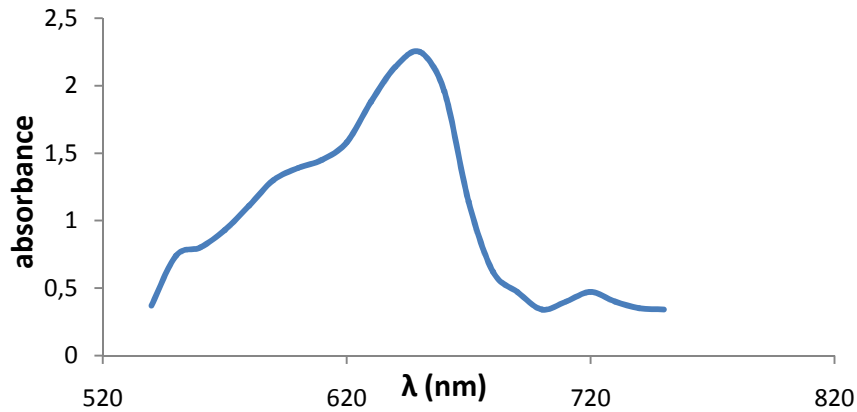
Le spectre de lichen brute (L-60) et traité thermiquement met en évidence des bandes dans la région  $3811-3000\text{ cm}^{-1}$ . Cette région est particulièrement reliée aux vibrations d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles. Les bandes entre  $1620$  et  $1595\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) du groupe carboxyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ). Les bandes observées à  $1010-1180\text{ cm}^{-1}$  ont été affectées aux vibrations d'élongation de CO d'alcools et d'acides carboxyliques. Les pics observés entre  $2900$  et  $2885\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués au groupe C-H. [8-1]

## II.2. Détermination de la longueur d'onde maximale :

La figure 06 et 07 représente le balayage entre  $540$  et  $610\text{ nm}$ , d'une solution de  $10\text{ mg/l}$  de violet de gentiane, et entre  $540$  et  $750\text{ nm}$ , d'une solution de  $10\text{ mg/l}$  de bleu de méthylène, introduite dans une cuve de  $1\text{ cm}$  de largeur mise dans un spectrophotomètre d'UV-Visible. Les valeurs obtenues après ce balayage nous ont permis de tracer le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ainsi la longueur d'onde  $\lambda_{\text{sp}}$  du violet de gentiane correspondante à l'absorbance maximale qui est de l'ordre de  $560\text{ nm}$  et pour le bleu de méthylène l'absorbance maximale qui est de l'ordre  $650\text{ nm}$ .



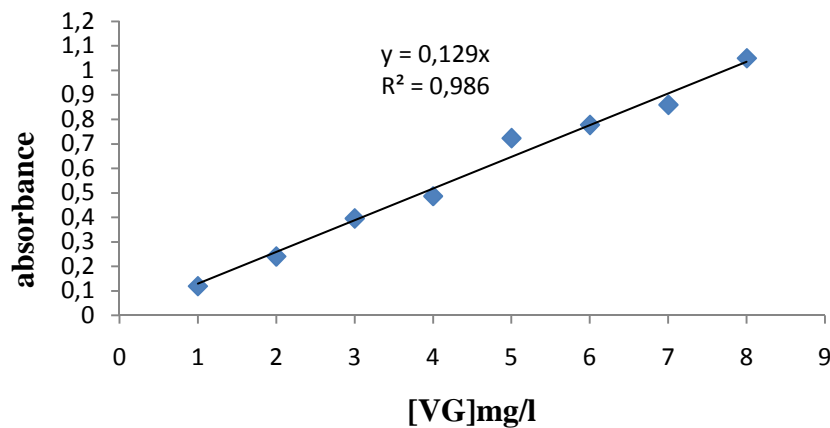
**Figure 6: l'évolution de l'absorbance de VG en fonction de la longueur d'onde**



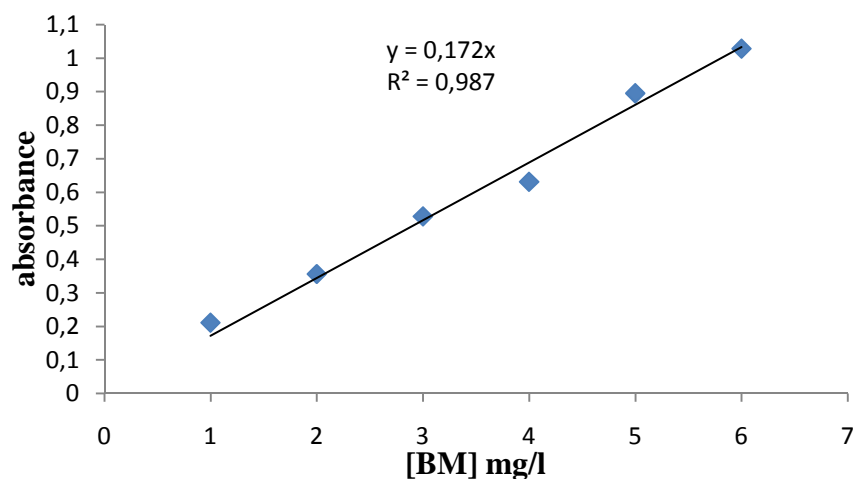
**Figure 7: l'évolution de l'absorbance de BM en fonction de la longueur d'onde**

### II.3. Courbe d'étalonnage :

Les courbes d'étalonnages représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration initiale de BM et de VG sont représentées sur les figures 08 et 09 respectivement :



**Figure 8: courbe d'étalonnage du Violet de gentiane**



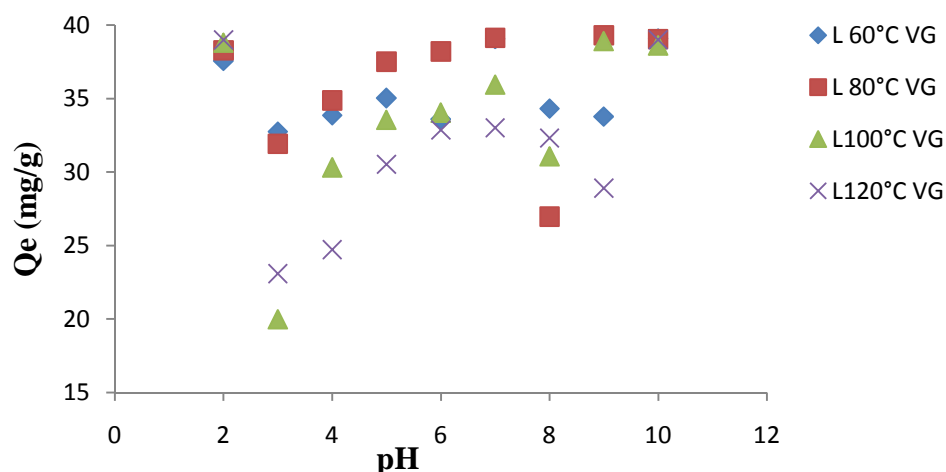
**Figure 9: courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène**

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du VG et BM avec des coefficients de détermination égale à 0,9867 et 0,9871 respectivement.

#### II.4.Effet du pH :

Pour étudier l'influence du pH sur la rétention du Violet de Gentiane et du Bleu de Méthylène par les différents matériaux de lichens traités thermiquement, nous avons pris un intervalle du pH allant de 2 à 10.

Les figures 10 et 11, mettent en évidence l'évolution des quantités du Violet de Gentiane et bleu de adsorbées à l'équilibre en mg/g en fonction du pH par les lichens traités thermiquement.



**Figure 10: Effet de pH sur l'adsorption de VG par les lichens traités thermiquement**

Conditions :  $V=20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

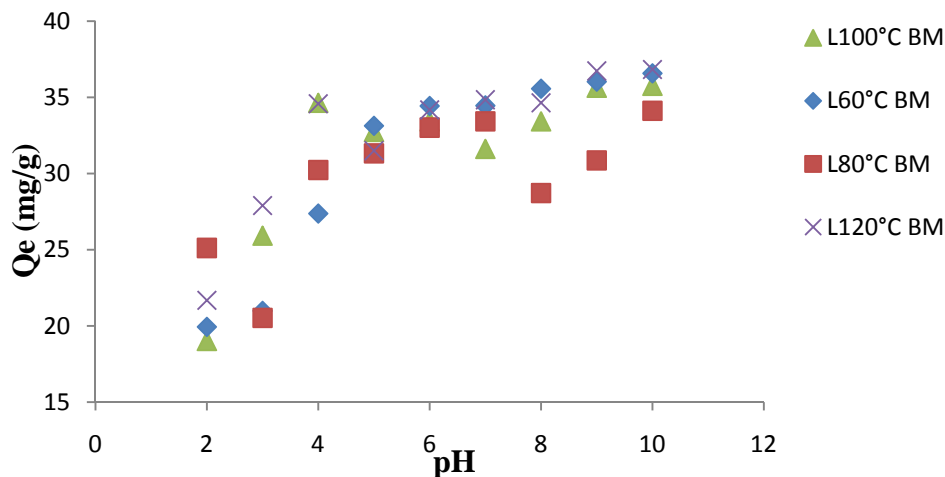
L'effet du pH sur l'adsorption du Violet de Gentiane par les différents adsorbants, a été étudiée en observant la quantité du colorant fixée en une large gamme de pH du 2 à 10. Tel que présenté dans la figure 10, les résultats obtenus, montrent généralement une augmentation de  $Q_e$  avec l'augmentation du pH.

Ce comportement peut être dû à l'augmentation de charge négative de la surface à pH acide résultant en une attraction entre les molécules du colorant chargé positivement et l'adsorbant.

Avec l'augmentation du pH, la densité de charge de la surface sur l'adsorbant diminue, entraînant une répulsion électrostatique de la charge positive de la molécule du colorant. [14]

La figure 11, met en évidence l'évolution de la quantité du Bleu de Méthylène adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g), en fonction du pH par les lichens traités thermiquement.





**Figure 11: Effet de pH sur l'adsorption de BM par les lichens traité thermiquement**

Conditions :  $V= 20\text{ml}$ ,  $C=40\text{mg/l}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

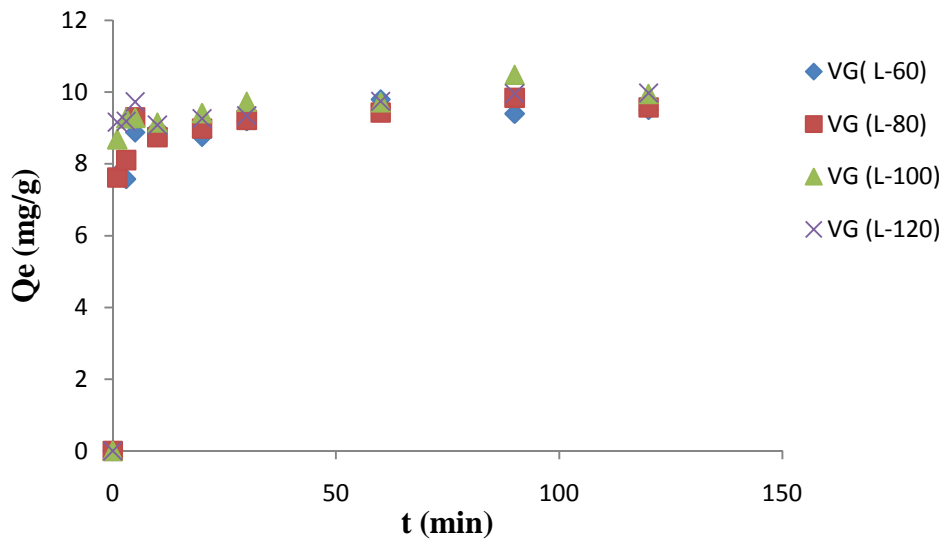
D'après les résultats consignés dans la figure 11, la quantité fixée de BM par les lichens est beaucoup plus importante aux pH basiques elle augmente de manière notable avec l'augmentation du pH.

Ce comportement peut être dû au fait qu'à de faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions  $\text{H}^+$  ce qui diminuerait l'interaction de BM avec les sites de l'adsorbant. Donc la diminution du taux d'adsorption aux faibles valeurs de pH peut être due à la concentration élevée et la grande mobilité des ions  $\text{H}^+$  qui sont préférentiellement adsorbés plus que le BM. [15]

Concernant l'effet du pH sur l'adsorption du Violet de Gentiane et du Bleu de Méthylène, une étude détaillée a été effectuée par. [14] Qui ont trouvé qu'une adsorption maximum a lieu à des pH compris entre 5 et 6 c'est-à-dire autour d'un pH naturel.

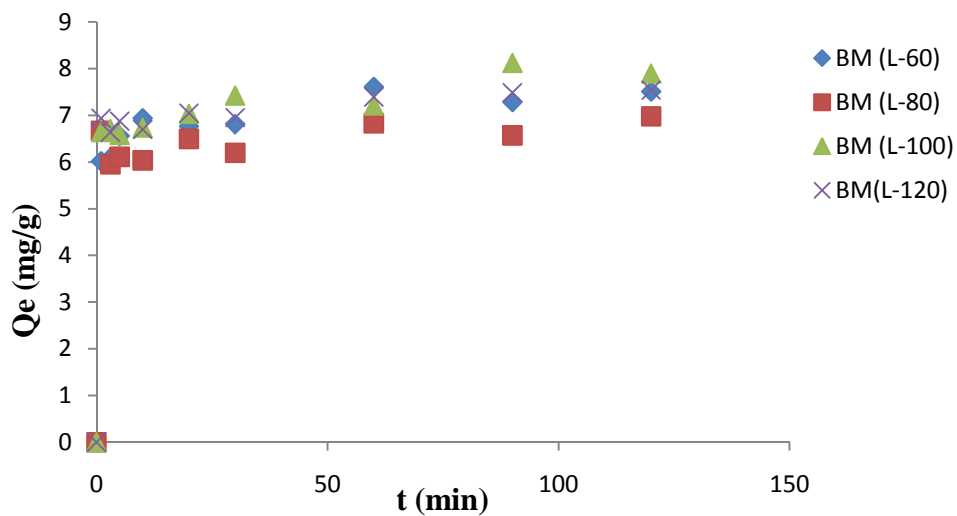
#### II.5. Temps de contact équimolaire:

L'effet du temps de contact sur la fixation du Violet de Gentiane et du Bleu de Méthylène par les lichens traités thermiquement sont représentés sur les figures 12 et 13



**Figure 12: Effet du temps de contact sur la fixation du VG par les lichens modifiés**

Condition : V=10ml, C= 40mg/l, T=25°C, pH=06



**Figure 13: Effet du temps de contact sur la fixation du BM par les lichens modifiés**

Condition : V=10ml, C= 40mg/l, T=25°C, pH=06

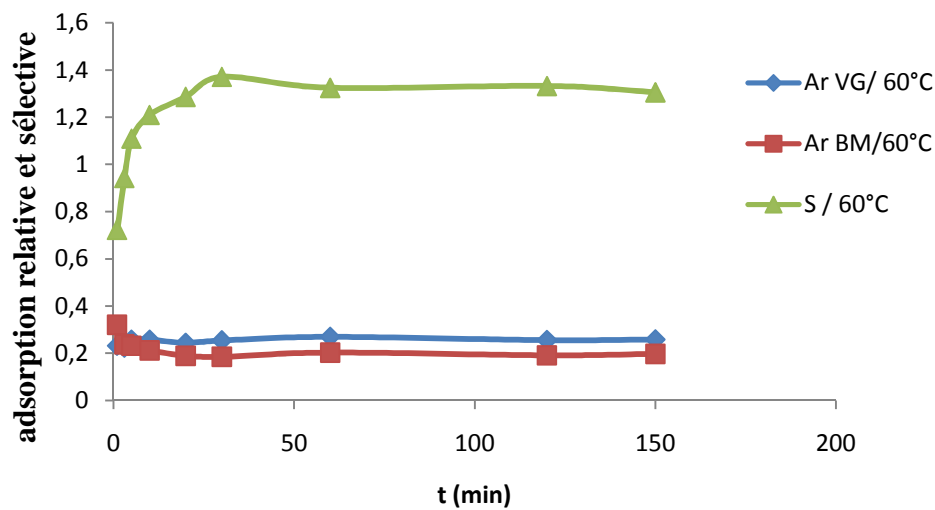
Les figure 12 et 13 montrent que le plateau d'équilibre est atteint presque à 30 min pour une concentration de 40 mg/l à 25°C.

Dès les premières minutes les deux colorants sont été éliminés en grande partie de la solution. Après la vitesse d'adsorption devient plus lente jusqu'à 120 min, avec des taux d'adsorption pratiquement constants. Ceci peut être dû à un

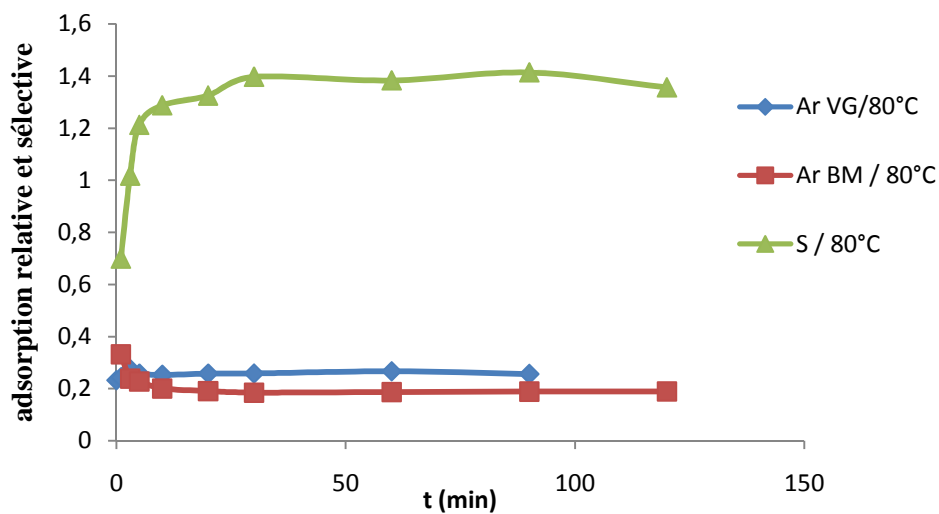
transfert de masse externe dans la première phase, tandis que la deuxième partie est liée au phénomène de diffusion. [16]

## II.6. Adsorptions relative et sélective :

L'évolution de l'adsorption relative de Violet de Gentiane (Ar VG) et du Bleu de Méthylène (Ar BM) ainsi que la sélectivité dans le système binaire, en fonction du temps, sont présentées sur les figures 14, 15, 16, 17, 18.



**Figure 14: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 60°C**



**Figure 15: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 80°C**

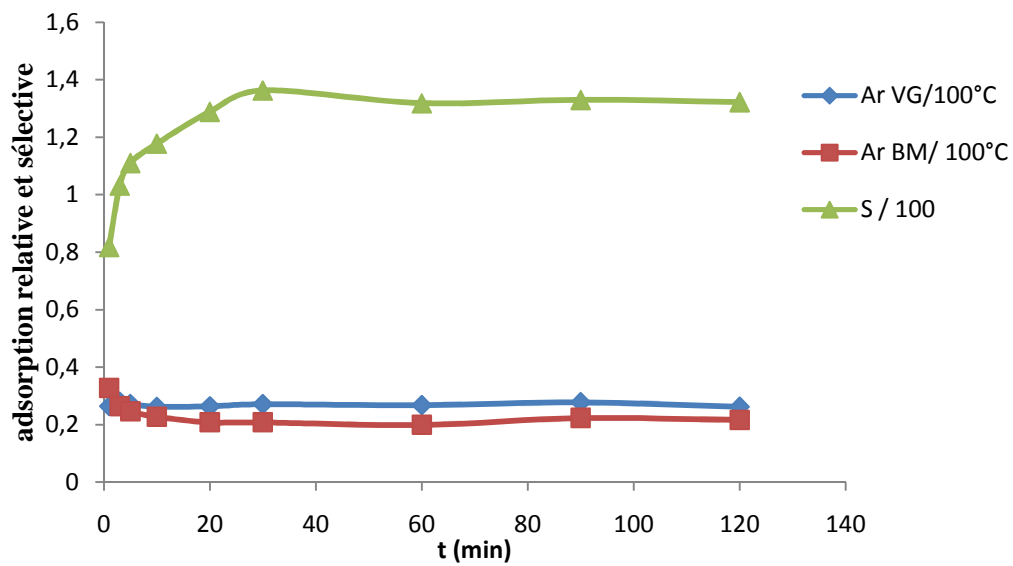


Figure 16: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 100°C

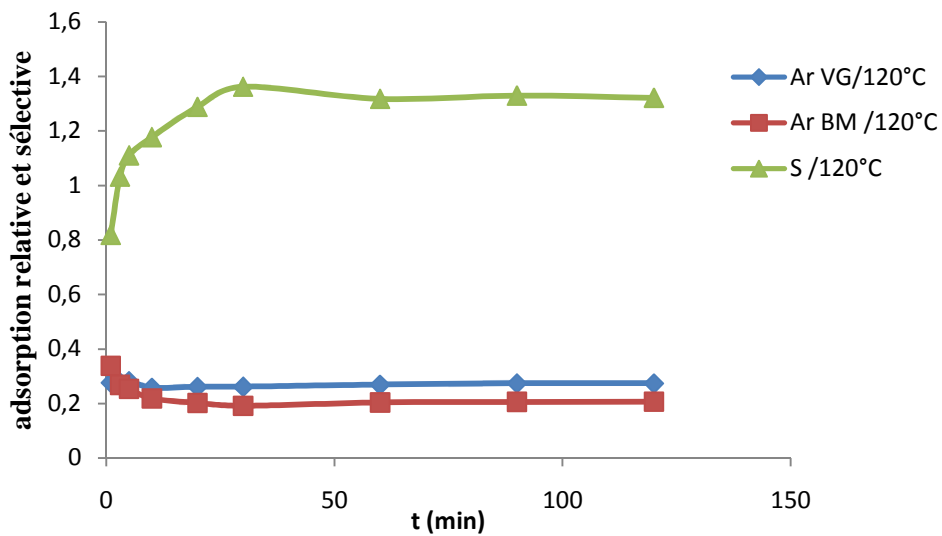
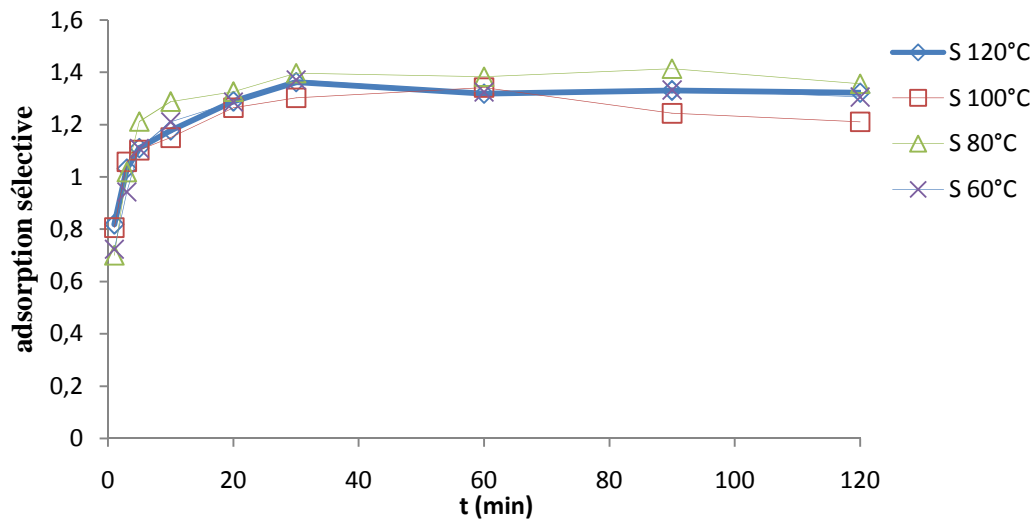


Figure 17: Evolution de l'adsorption relative et de la sélectivité, en fonction du temps, pour les lichens traités à 120°C



**Figure 18: Evolution de la sélectivité, en fonction du temps, pour l'ensemble des matériaux**

Comme on peut le voir sur les figures 14, 15, 16, 17, la variation de l'adsorption relative de Violet de Gentiane (Ar VG) et l'adsorption relative de Bleu de Méthylène (Ar BM), pour l'ensemble de nos matériaux, est négligeable pendant tout le processus de fixation.

Les sélectivités de L-60, L-80, L-100 et L-120 mettent en évidence une tendance à la haute et tendent vers les valeurs de 1,371. 1,413. 1,341 et 1,362 respectivement.

La figure 18 montre que L-80 manifeste nettement sa préférence pour VG par rapport à BM.

La sélectivité suit la séquence suivante

$$L-80 > L-60 > L-120 > L-100$$

## II.7. Validation des modèles cinétiques :

Les données cinétiques obtenues par le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des quatre modèles (Modèle de pseudo premier ordre,

Modèle de pseudo-second ordre, Modèle de diffusion intra-particulaire et  
Modèle de diffusion de Boyd)

### II.7.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide. [17]

L'expression de pseudo premier ordre est présentée ci-dessous :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (9)$$

Avec :

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

$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

$K_1$  : Constante de vitesse de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

t : Temps de contact (min)

L'applicabilité de ce modèle est contrôlée en réalisant un graphique  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps qui devrait donner une droite.  $K_1$  et  $Q_e$  sont obtenus avec la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1.t/2.303 \dots \dots \dots (10)$$

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel. L'application du modèle est illustrée dans les tableaux 01 et 02

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats pour les quatre matériaux car au lieu des droites nous obtenons des courbes. Les paramètres de linéarisation déterminés à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau 01 et 02.

**Tableau 1: paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre pour le Violet de Gentiane dans le système binaire**

VG	Modèle de pseudo premier ordre				
Adsorbant	Q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E.R.M(%)
L-60	9,788	1,702	-0,034	0,575	197,611
L-80	9,835	1,345	-0,020	0,546	40,555
L-100	10,474	1,393	-0,011	0,69	15,655
L-120	9,970	0,957	-0,036	0,735	134,255

**Tableau 2: paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire**

BM	Modèle de pseudo premier ordre				
Adsorbant	Q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	E.R.M(%)
L-60	7,607	1,309	-0,020	0,472	49,611
L-80	6,979	0,716	-0,009	0,281	9,977
L-100	8,125	1,442	-0,009	0,583	15,966
L-120	7,537	0,918	-0,029	0,933	83,877

Les valeurs consignées sur les deux tableaux confirment le non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q<sub>e,exp</sub>, et calculées, Q<sub>e,cal</sub>. En plus le coefficient de détermination est faible.

#### II.7.2.Modèle de pseudo-second ordre :

Le modèle pseudo second ordre suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Le modèle est exprimé par :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(11)$$

$Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ .

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \dots\dots\dots(12)$$

Les paramètres de linéarisation figurent dans les figures 19, 20 et les tableaux 03 et 04.

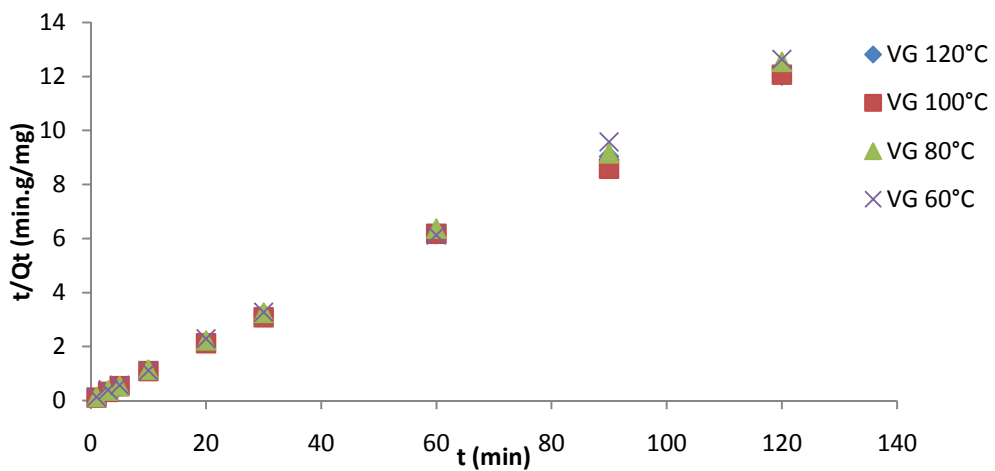


Figure 19: l'application du modèle pseudo second-ordre pour le VG

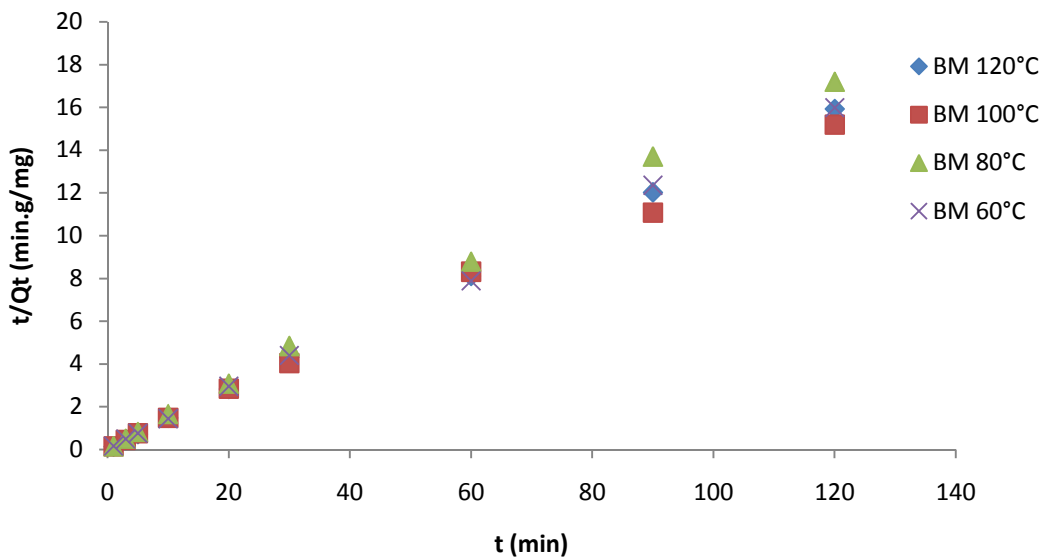


Figure 20: l'application du modèle pseudo second-ordre pour le BM



Les résultats montrent que l'adsorption du Violet de Gentiane et Bleu de Méthylène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , tendent vers 1 et l'erreur relative moyenne est faible.

**Tableau 3: paramètres cinétiques du modèle de pseudo second-ordre pour le Violet de Gentiane dans le système binaire**

VG	Modèle de pseudo second-ordre					
Adsorbant	$Q_{e_{exp}}(mg/g)$	$Q_{e_{cal}}(mg/g)$	h	$K_2 (min^{-1})$	$R^2$	E.R.M(%)
L-60	9,788	9,615	14,42	0,156	0,999	5,288
L-80	9,835	9,708	11,69	0,124	0,999	6,644
L-100	10,474	10,204	13,33	0,128	0,998	7,744
L-120	9,970	10	11,7	0,117	0,999	0,088

**Tableau 4: paramètres cinétiques du modèle de pseudo second-ordre pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire**

BM	Modèle de pseudo second-ordre					
Adsorbant	$Q_{e_{exp}}(mg/g)$	$Q_{e_{cal}}(mg/g)$	H	$K_2 (min^{-1})$	$R^2$	E.R.M(%)
L-60	7,607	7,518	6.67	0,118	0,999	8,588
L-80	6,979	6,896	5,80	0,122	0,998	10,5
L-100	8,125	8	4,80	0,075	0,997	11,9
L-120	7,537	7,575	7.40	0,129	0,999	8,977

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h, les solides adsorbent très rapidement le violet de gentiane comparativement au bleu de méthylène. Les vitesses d'adsorption du VG sont presque le double de celles d'adsorption du BM. Ces matériaux pourraient ainsi se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

### II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particule est proposé par Weber et Morris. [13]

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + 1 \dots \dots \dots (13)$$

Où :

$K_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine, 1, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de 1 correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire. Lors de l'adsorption compétitive équimolaire du VG et BM par des lichens modifiés sont illustrés sur la figure 21, 22 tandis que les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau 05 et 06.

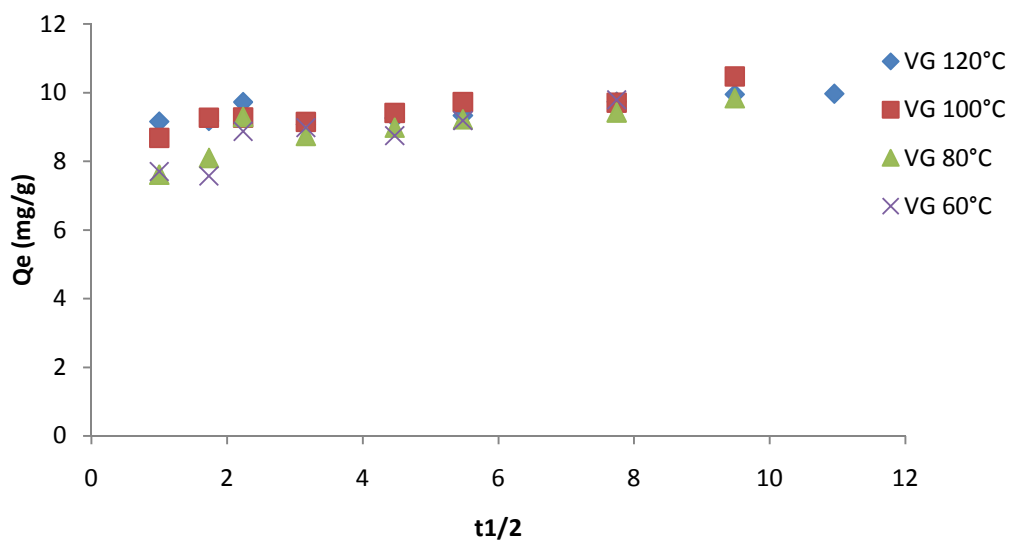
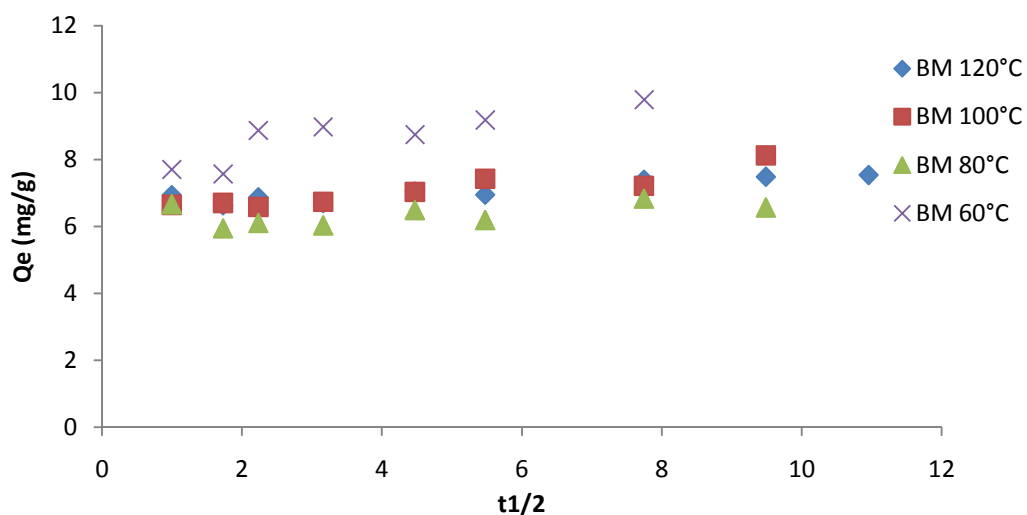


Figure 21: l'application du modèle de diffusion intra-particulaire pour le VG



**Figure 22: l'application du modèle de diffusion intra-particulaire pour le BM**

Les coefficients de détermination relatifs à la diffusion intra-particulaire (tableau 5 et 6) sont convenables et les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{e_{exp}}$ , et calculés,  $Q_{e_{cal}}$  sont presque égaux. Ils confirment, de ce fait, la validité de ce modèle.

**Tableau 5: paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le Violet de Gentiane dans le système binaire**

VG	Diffusion intra-particulaire					
Adsorbant	$Q_{e_{exp}}$ (mg/g)	$Q_{cal}$ (mg/g)	$K_{id}$ (mg/g $min^{1/2}$ )	$l$ (mg/g)	$R^2$	E.R.M(%)
L-60	9,788	9,608	0,173	7,967	0,65	4,422
L-80	9,835	9,928	0,164	8,132	0,66	3,466
L-100	10,474	10,263	0,129	8,85	0,782	2,066
L-120	9,970	9,079	0,08	9,079	0,641	1,5

**Tableau 6: paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire**

BM	Diffusion intra-particulaire					
Adsorbant	Q <sub>e</sub> <sub>exp</sub> (mg/g)	Q <sub>cal</sub> (mg/g)	K <sub>id</sub> (mg/g min <sup>1/2</sup> )	l (mg/g)	R <sup>2</sup>	E.R.M (%)
L-60	7,607	7,470	0,143	6,105	0,803	3
L-80	6,979	6,067	0,07	6,067	0,457	3,5
L-100	8,125	8,013	0,148	6,392	0,872	2,177
L-120	7,537	6,619	0,086	6,619	0,834	1,566

Les valeurs de K<sub>id</sub> évoluent selon les séquences :

- ❖ Pour le VG : L-60 > L-80 > L-100 > L-120
- ❖ Pour le BM : L-100 > L-60 > L-120 > L-80

L'épaisseur de la couche limite, l, demeure plus au moins constant avec l'augmentation de la température traitement pour l'ensemble des échantillons.

#### II.7.4. 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.

$$F = 1 - (6/ \pi^2) \exp (-Bt) \dots \dots \dots (14)$$

Où :

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

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

$$F = Q_t/Q_e \dots \dots \dots (15)$$

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 (14) dans (15) donne :

$$B_t = - 0.4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t/Q_e)] \dots \dots \dots (16)$$

Les résultats du modèle de diffusion de Boyd sont représentés dans le tableau 07 et 08.

La linéarité de la fonction  $B_t=f(t)$  fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts 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 le cas de la rétention du VG et BM par les lichens modifiés. Ceci montre que l'adsorption n'est pas essentiellement limitée par le transfert externe.

**Tableau 7: paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le Violet de Gentiane dans le système binaire**

VG	Diffusion de Boyd					
Adsorbant	$Q_{e_{exp}}(mg/g)$	$Q_{cal}(mg/g)$	Ordonnée à l'origine	$K_s$	$R^2$	E.R.M(%)
L-60	9,788	5,735	1,249	0,035	0,575	69,775
L-80	9,835	7,291	1,489	0,021	0,546	25,150
L-100	10,474	7,649	1,537	0,012	0,69	26,920
L-120	9,970	10,608	1,864	0.036	0,735	6,678

**Tableau 8: paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd pour le Bleu de Méthylène dans le système binaire**

BM	Diffusion de Boyd					
Adsorbant	$Q_{e_{exp}}(mg/g)$	$Q_{cal}(mg/g)$	Ordonnée à l'origine	$K_s$	$R^2$	E.R.M(%)
L-60	7,607	5,799	1,260	0,021	0,472	23,763
L-80	6.979	9,931	1,798	0,011	0,281	43,574
L-100	8,125	5,770	1,255	0,01	0,583	29,494
L-120	,537	8,353	1,625	0,03	0,933	10,929

D'après les résultats consignés dans les tableaux 7 et 8, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées sont très éloignées de celles trouvées expérimentales. Par ailleurs, les valeurs du coefficients de détermination sont faibles, ce qui confirme la non validité du modèle.

## II.8. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [18]. 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 [19] L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du BM et du VG sur la quantité adsorbée (mg/g) par *Xanthoria Parietina*, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10–400 mg/l) pour le BM et pour le VG. Les isothermes d'adsorption mesurées à température de 25 °C, 40°C et 55°C sont représentées sur la Figure 23 et 24 respectivement pour les quatre matériaux dans le cas du VG et du BM.

Les isothermes d'adsorption des lichens montrent une forme 'S' 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 maximale se produit à 55°C pour L-100 dans le cas du BM et du VG.

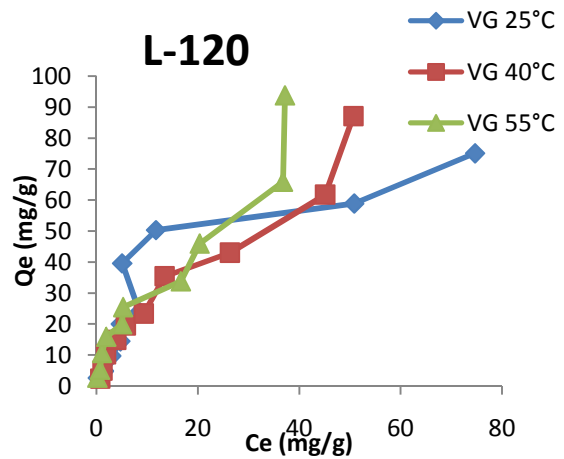
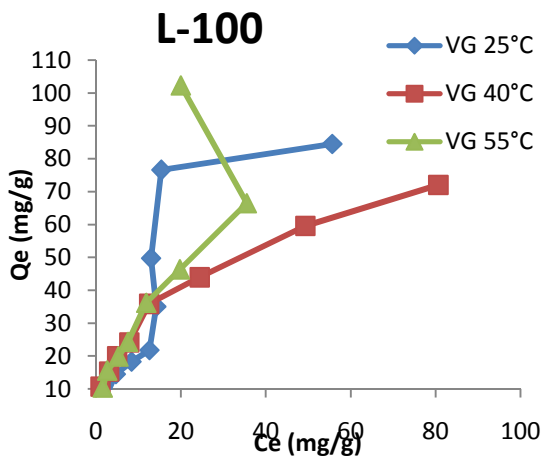
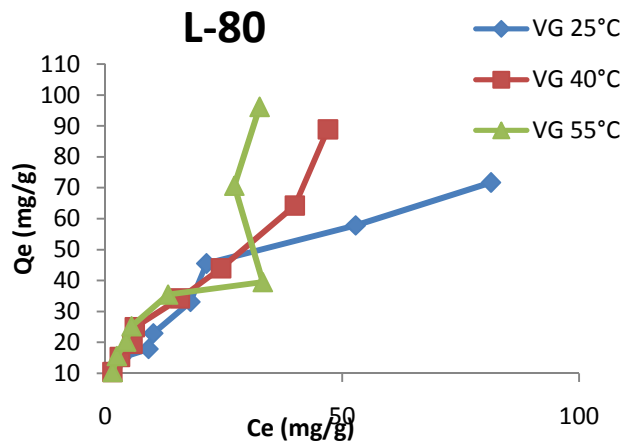
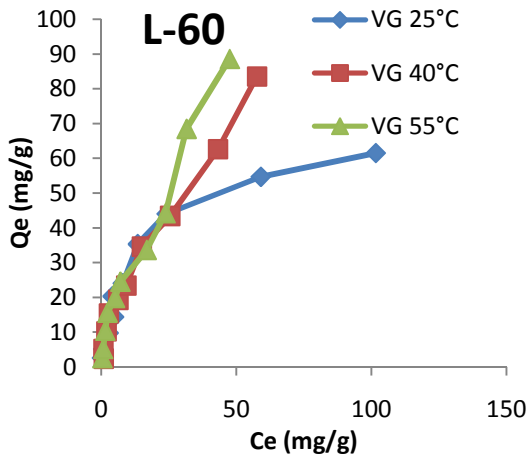
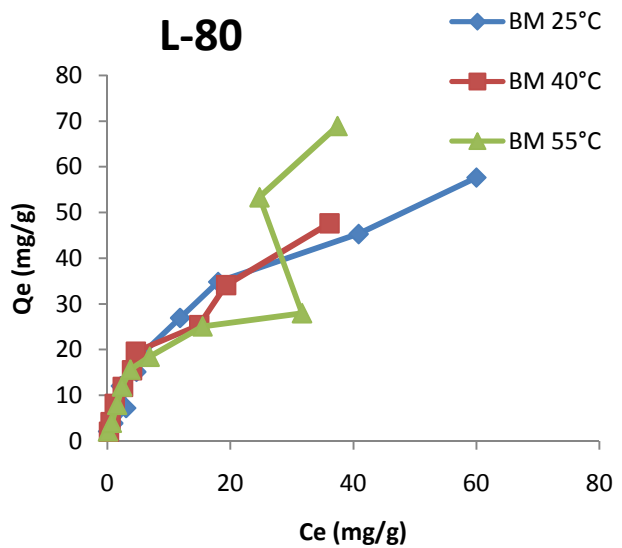
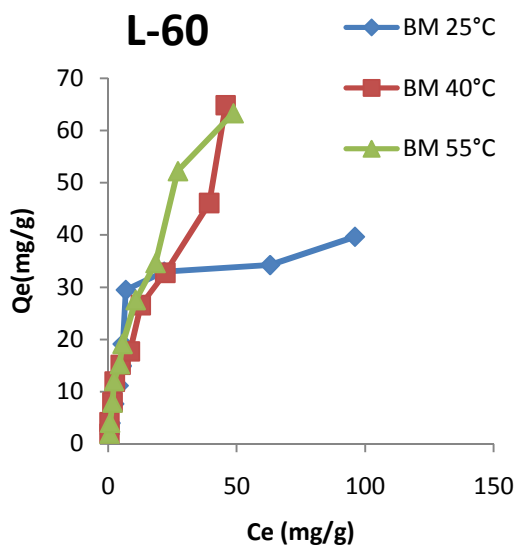
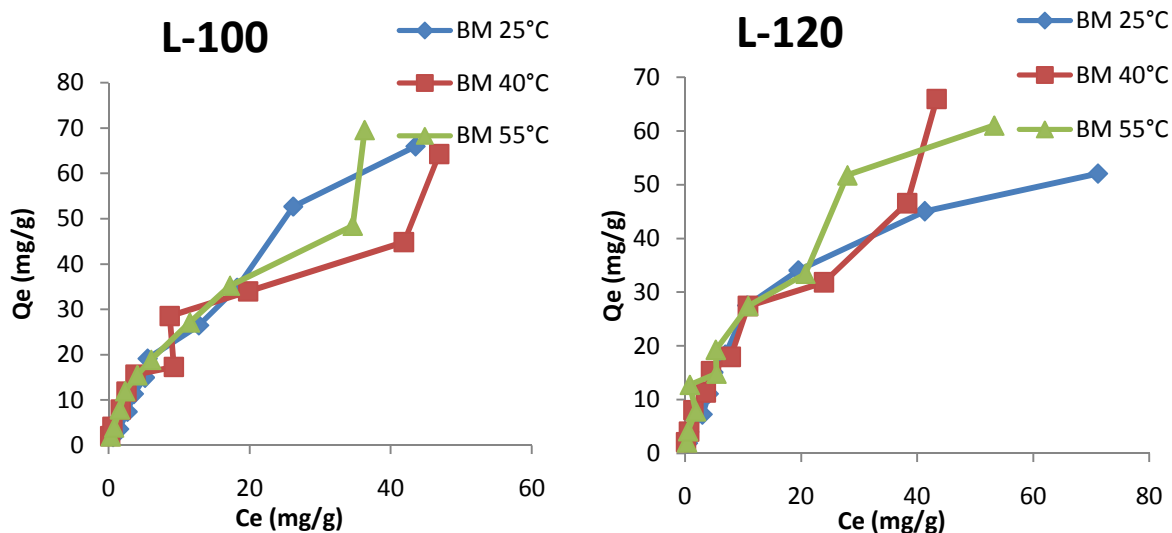


Figure 23: représentation graphique des isothermes de l'adsorption du VG pour L-60, L-80, L-100 et L-120°C





**Figure 24: représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM pour L-60, L-80, L-100 et L-120°C**

### II.8.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbé. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à multi paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que :

#### II.8.1.1 Modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) :

Le modèle de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), dérivant de l'adaptation de l'équation de Freundlich à l'adsorption en compétition en bisolutés est basé sur les hypothèses suivantes [20-21]:

L'adsorption des composés considérés individuellement (corps purs) obéit à l'isotherme de Freundlich

- ❖ Le système d'adsorption multicomposé se fait avec une distribution exponentielle des sites d'adsorption énergétiques.



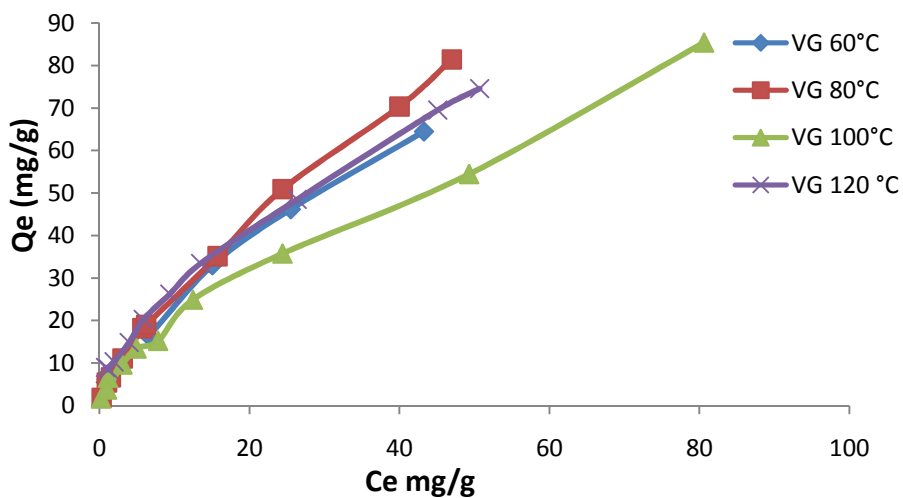
Ce modèle est basé sur l'équation suivante :

$$q_{ei} = K_{Fi} C_{ei} \left( \sum_{j=1}^n a_{ij} C_{ej} \right)^{\left( \frac{1}{n_j} - 1 \right)} \dots \dots \dots (17)$$

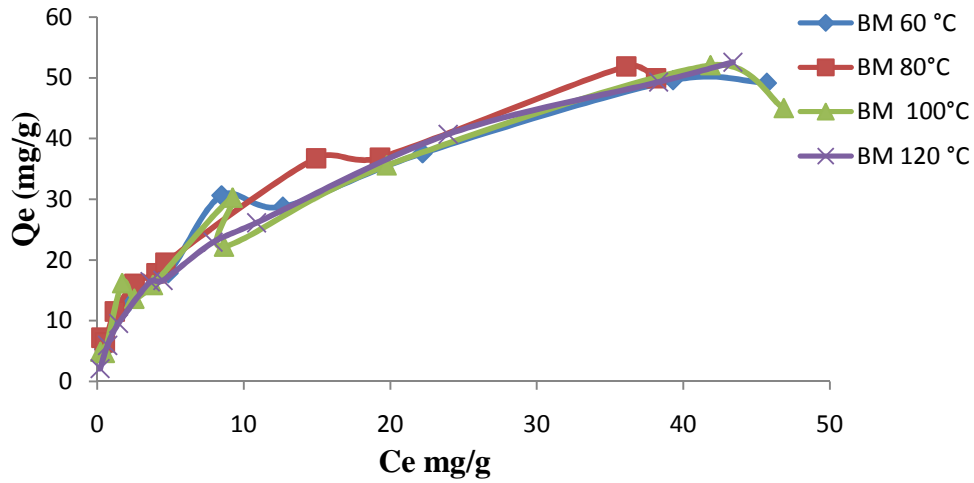
Où :

- $q_{ei}$  : quantité adsorbée à l'équilibre de l'adsorbant i (mmol/g),
- $C_{ei}$  : concentration de l'adsorbant i à l'équilibre dans la solution (mmol.L<sup>-1</sup>),
- $K_{Fi}$  et  $n_i$ : coefficients de Freundlich du soluté i adsorbé seul (corps purs)
- $a_{ij}$  : coefficients de compétition pour l'adsorbant i en présence du composé j.

La Simulation de l'adsorption du VG en présence BM et l'inverse comparée aux résultats expérimentaux est présentée sur les figure suivantes :



**Figure 25: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (VG) en compétition avec le (BM) sur Xanthoria parietina par l'équation de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)**



**Figure 26: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes de (BM) en compétition avec le (VG) sur *Xanthoria parietina* par l'équation de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)**

Les paramètres de SRS sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 9 : Paramètres du modèle de SRS**

SRS								
lichens	T (°C)	paramètres de SRS			Erreurs		R <sup>2</sup>	
		Kf	n	a	SSD	ERM%		
VG	L-60	25	12,413	1,78	6,909	387,134	16,838	0,961
		40	12,413	1,52	12,485	56,777	23,476	0,992
		55	12,227	1,843	12,485	5939,91	45,593	0,951
	L-80	25	15,547	1,896	7,062	247,427	13,359	0,957
		40	7,139	1,373	4,802	212,156	16,745	0,994
		55	8,456	1,518	4,802	3540,64	48,696	0,995
	L-100	25	9,399	1,602	7,062	4823,63	35,579	0,964
		40	14,832	1,603	23,771	595,544	31,413	0,991
		55	8,293	1,492	23,771	9714,33	55,87	0,979
	L-120	25	7,827	1,331	34,886	2222,59	35,305	0,995
		40	15,05	1,608	10,814	315,317	40,748	0,991
		55	8,808	1,514	10,814	917,571	42,131	0,972
BM	L-60	25	13,54	1,66	33,511	980,649	41,667	0,987
		40	20,62	2,25	3,529	984,063	39,111	0,956
		55	17,17	2,23	3,529	670,832	47,214	0,986
	L-80	25	23,71	2,26	4,35	202,225	44,665	0,956
		40	18,90	2,36	2,187	566,23	48,694	0,966
		55	14,72	2,34	2,187	1044,82	31,809	0,952
	L-100	25	20,95	2,04	7,062	680,944	54,477	0,895
		40	17,81	2,11	3,197	713,371	41,89	0,924
		55	15,83	2,29	3,197	447,8	35,967	0,966
	L-120	25	14,88	2,63	2,173	400,263	65,133	0,8
		40	18,51	2,07	3,852	400,263	20,564	0,967
		55	13,16	1,73	3,852	400,263	42,131	0,989

Dans ce tableau  $a_{VG/BM}$  traduit la compétition du VG pour l'adsorption du BM et  $a_{BM/VG}$  traduit la compétition du BM pour l'adsorption du VG. Les coefficients de compétition  $a_{ij}$  élevés traduisent une compétition importante, une valeur nulle traduit une absence de compétition [3]. Ce résultat est vérifié par les isothermes expérimentales du VG et BM en corps purs et en compétition et l'évolution de  $a_{VG/BM}$  (les figures 25, 26 et Tableau 9).

A partir des coefficients  $a_{ij}$  calculés, les isothermes d'adsorption des colorants calculées sont tracées à partir du modèle SRS et comparées aux isothermes expérimentales dans les figures 25 et 26, la compétition

est correctement modélisée.

### II.8.1.2. Modèle de Langmuir étendu (LE) :

Le modèle de Langmuir étendu, suppose que la compétition entre différents composés dépend seulement de la proportion des concentrations des solutés et peut être appliqué pour prévoir le comportement de l'adsorption du composé dans un système multi-composant, en exploitant les paramètres des composés caractérisant l'adsorption en corps purs [22].

Le modèle de Langmuir étendu pour un système binaire est donné comme suit :

$$q_e = \frac{(q_m1K_1C_{e1})}{(1+K_1C_{e1}+K_2C_{e2})} \dots\dots\dots(18)$$

Ce1: concentrations à l'équilibre du constituant 1 en (mmol.L<sup>-1</sup>),  
Ce2: concentrations à l'équilibre du constituant 2 en (mmol.L<sup>-1</sup>),  
qm: quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mmol.g<sup>-1</sup>),  
qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g<sup>-1</sup>),  
K1 et K2 : constantes d'équilibre d'adsorption du constituant 1 et 2 respectivement.

Dans le tableau 10, sont regroupés les résultats obtenus par le modèle de Langmuir étendu utilisant les paramètres des solutés purs.

**Tableau 9 : Paramètres du modèle de L-E**

		L-E						
Lichens	T (°C)	paramètres de L-E			Erreurs		R <sup>2</sup>	
		qm	K1	K2	SSD	ERM%		
VG	L-60	25	189,71	0,048	0,022	9425,883	77,492	0,867
		40	257,385	0,032	0,07	1427,744	56,902	0,911
		55	168,839	0,058	0,053	2336,07	47,269	0,882
	L-80	25	190,844	0,062	0,005	26664,15	/	0,881
		40	226,877	0,039	0,096	1184,28	30,66	0,904
		55	244,331	0,022	0,048	2609,451	23,18	0,968
	L-100	25	221,689	0,027	0,047	3119,075	54,032	0,888
		40	255,495	0,054	0,075	9832,552	90,482	0,89
		55	330,828	0,011	0,043	2120,778	33,661	0,96
	L-120	25	246,225	0,035	0,068	11795,8	57,783	0,911
		40	252,906	0,057	0,033	22029,43	/	0,923
		55	245,062	0,024	0,036	1500,554	30,88	0,931
BM	L-60	25	333,333	0,022	0,048	4195,602	87,742	0,911
		40	178,571	0,07	0,032	9583,736	/	0,904
		55	166,667	0,053	0,058	573,942	47,227	0,939
	L-80	25	250	0,005	0,062	448,1186	75,361	0,898
		40	142,857	0,096	0,039	5144,097	90,417	0,913
		55	244,331	0,048	0,022	2232,656	47,06	0,963
	L-100	25	250	0,047	0,027	46621,11	/	0,903
		40	166,667	0,075	0,054	4135,766	83,974	0,835
		55	153,846	0,043	0,011	2219,861	37,463	0,962
	L-120	25	103,093	0,068	0,035	12100,89	50,587	0,942
		40	166,667	0,033	0,057	588,048	21,36	0,921
		55	250	0,036	0,024	8788,535	84,379	0,948

Les valeurs des erreurs sont très élevées, elles sont supérieures à 23% pour le binaire VG/BM et supérieures à 21% dans le cas du binaire BM/VG, indiquant que le modèle de Langmuir étendu avec les paramètres de l'adsorption en corps purs n'est pas valide pour décrire nos résultats expérimentaux dans le cas d'une compétition.

### II.8.1.3. Modèle de Langmuir étendu modifié (LEM) :

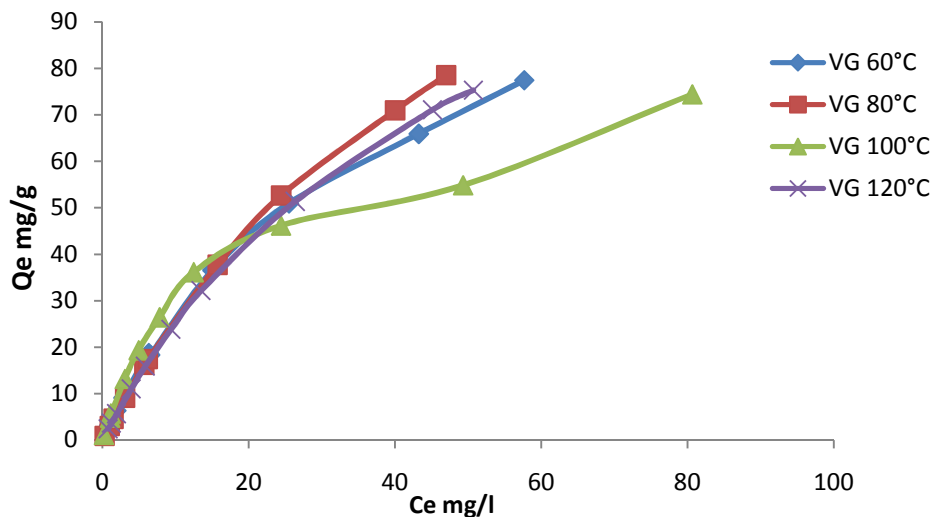
Le modèle de Langmuir étendu LEM, modifié est basé sur l'équation suivante :

$$q_{ei} = \frac{(q_m)_i K_{Li} (C_{ei} / \alpha_{ii})}{1 + \sum_{j=1}^N K_{Lj} (C_{ej} / \alpha_{ij})} \dots\dots\dots(19)$$

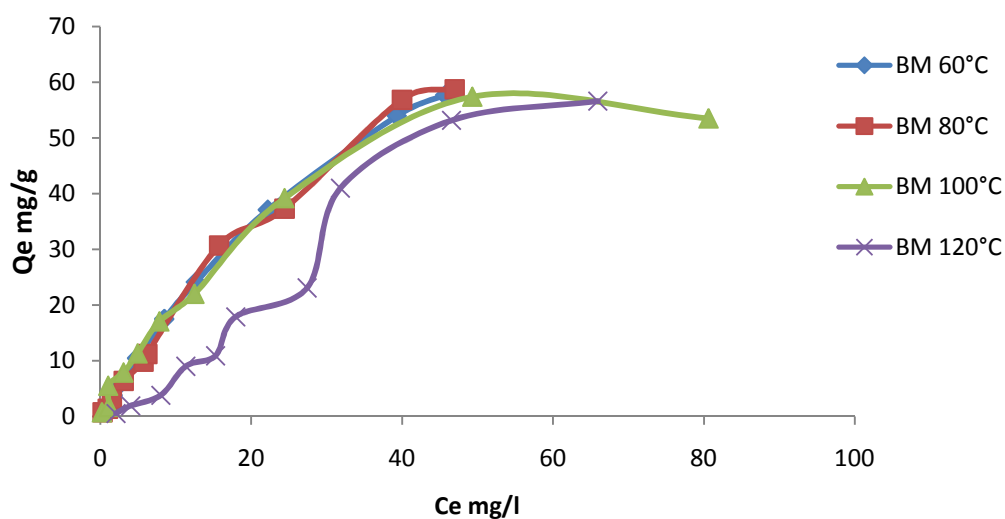
$\alpha_{ij}$  est le paramètre correctif de l'espèce i, il dépend de la concentration de tous les autres composés dans la solution. Les paramètres de correction de l'équation de Langmuir étendu et modifiée peuvent être déterminés à partir des données expérimentales par minimisation de l'écart entre les valeurs expérimentales et calculés

$$q_e = \frac{(q_m K_1 (\frac{C_{e1}}{\alpha_{11}}))}{(1 + K_1 (\frac{C_{e1}}{\alpha_{11}}) + K_2 (\frac{C_{e2}}{\alpha_{12}}))} \dots\dots\dots(20)$$

Les équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition avec le BM sur *Xanthoria parietina* modélisés par le modèle de Langmuir étendu et modifié, sont représentés dans les figures 27 et 28.



**Figure 27: modélisation des équilibres d'adsorption de VG en compétition avec le BM sur *Xanthoria parietina* par l'équation de Langmuir étendu modifié**



**Figure 28: modélisation des équilibres d'adsorption de BM en compétition avec le VG sur *Xanthoria parietina* par l'équation de Langmuir étendu modifié**

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir étendue modifié du VG en compétition avec le BM et l'inverse sur *Xanthoria parietina* sont regroupées dans le tableau 11 :

**Tableau 10 : Paramètres du modèle de LEM**

<b>LEM</b>										
Lichens	T (°C)	paramètres de LEM					Erreurs		R <sup>2</sup>	
		qm	K1	K2	a11	a12	SSD	ERM%		
VG	L- 60	25	189,71	0,048	0,022	1,842	0,55	124,466	17,138	0,872
		40	257,385	0,032	0,07	2,434	3,984	213,372	22,477	0,976
		55	168,839	0,058	0,053	2,858	7,81	244,707	8,528	0,977
	L-80	25	190,844	0,062	0,005	3,019	0,158	138,585	24,812	0,944
		40	226,877	0,039	0,096	2,899	16,574	389,38	30,419	0,989
		55	244,331	0,022	0,048	1,75	6,938	386,708	30,394	0,989
	L-100	25	221,689	0,027	0,047	1,577	4,823	1907,602	26,74	0,875
		40	255,495	0,027	0,047	2,638	1,15	81,049	17,061	0,958
		55	330,828	0,011	0,043	0,709	1,022	90,313	17,23	0,956
L-120	25	246,225	0,035	0,068	1,051	1,277	1142,157	34,15	0,941	
	40	252,906	0,057	0,033	4,821	3,311	356,388	17,534	0,986	
	55	245,062	0,024	0,036	2,017	3,784	356,718	17,542	0,986	
B M	L-60	25	333,333	0,022	0,048	1,371	0,3874	326,766	24,768	0,867
		40	178,571	0,07	0,032	5,312	4,652	254,645	30,021	0,984
		55	166,667	0,053	0,058	5,312	12,897	733,68	4,406	0,991
	L-80	25	250	0,005	0,062	0,325	1,421	81,505	21,078	0,936
		40	142,857	0,096	0,039	5,238	54170,6	386,188	38,107	0,992
		55	142,857	0,048	0,022	5,237	407446,3	1802,406	59,632	0,997
	L-100	25	250	0,047	0,027	4,344	2,664	67,341	11,234	0,981
		40	166,667	0,075	0,054	3,684	4,325	393,669	30,461	0,965
		55	153,846	0,043	0,011	3,684	0,907	1721,974	55,305	0,972
L-120	25	103,093	0,068	0,035	1,998	0,78	20,218	11,1757	0,942	
	40	163,934	0,033	0,057	1,997	8,179	282,801	30,187	0,891	
	55	250	0,036	0,024	1,997	3,53	3673,657	48,375	0,89	

Les valeurs convenables des coefficients de détermination et les erreurs faibles obtenues indiquent une bonne simulation des résultats expérimentaux.

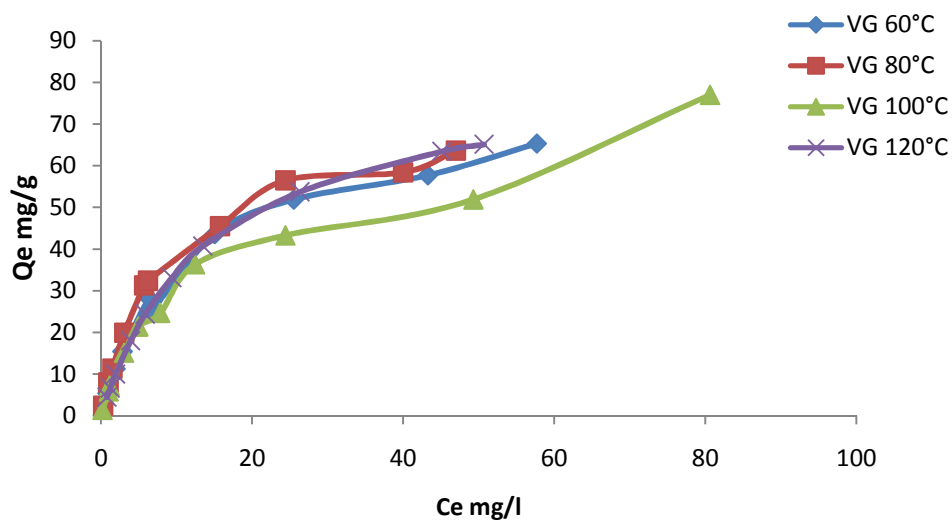


#### II.8.1.4. Modèle de Langmuir étendu (LE) avec $q_m$ modifié :

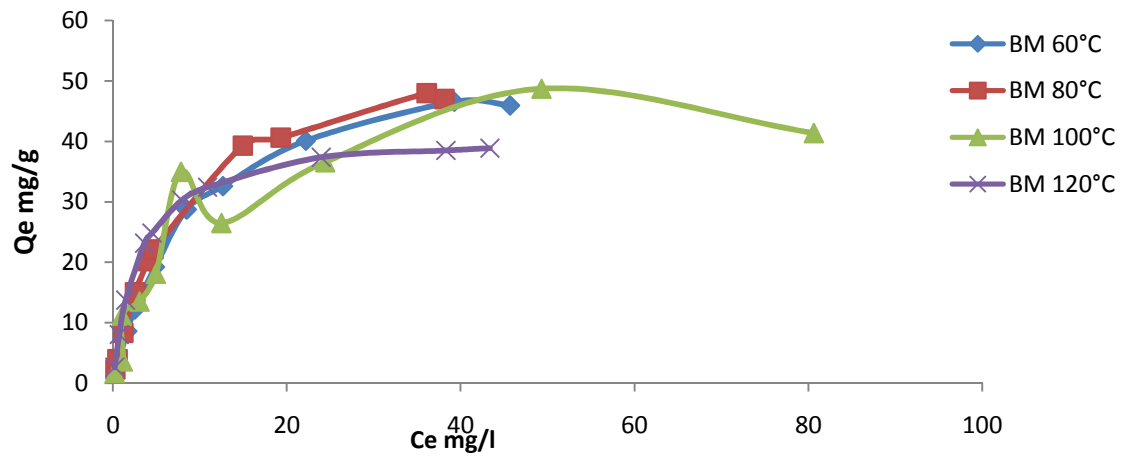
Le modèle étendu de Langmuir prend en considération le fait que la présence d'autres solutés en solution peut affecter l'affinité apparente du soluté pour l'adsorption sur un site actif. Dans de nombreux cas, en raison de la présence d'autres solutés,  $q_{\max}$  ne reste pas constant [22].

$$q_e = \frac{(q_{m1}K_1C_{e1})}{(1+K_1C_{e1}+K_2C_{e2})} \dots\dots\dots(21)$$

Les équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition le BM sur *Xanthoria parietina*, modélisés par le modèle de Langmuir étendue (avec changement des paramètres de l'adsorption en corps purs), sont représentées dans les figures 29 et 30 :



**Figure 29: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition BM sur *Xanthoria parietina* par l'équation de langmuir étendue (LE)**



**Figure 30: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition VG sur *Xanthoria parietina* par l'équation de langmuir étendue (LE)**

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir étendu du VG en compétition avec le BM et l'inverse sur *Xanthoria parietina* sont regroupées dans le tableau 12 :

**Tableau 11 : Paramètres du modèle de L-E avec Qmax modifié**

L-E Qmax modifié								
lichens	T (°C)	paramètres de L-E Qmax modifié			Erreurs		R <sup>2</sup>	
		Qm	K1	K2	SSD	ERM%		
VG	L-60	25	189,71	0,048	0,022	113,22	16,888	0,867
		40	257,385	0,032	0,07	708,131	33,592	0,9114
		55	168,839	0,058	0,053	1898,03	43,765	0,918
	L-80	25	190,844	0,062	0,005	302,115	23,499	0,881
		40	226,877	0,039	0,096	1176,122	29,067	0,904
		55	244,331	0,022	0,048	713,186	17,532	0,949
	L-100	25	221,689	0,027	0,047	3102,994	57,243	0,888
		40	255,495	0,054	0,075	116,525	16,877	0,942
		55	330,828	0,011	0,043	177,798	24,834	0,958
	L-120	25	246,225	0,035	0,068	1230,399	46,21	0,911
		40	252,906	0,057	0,014	760,131	27,728	0,937
		55	245,062	0,024	0,033	1414,175	41,224	0,953
B M	L-60	25	160,383	0,022	0,048	379,947	17,946	0,911
		40	87,42	0,07	0,032	560,979	24,661	0,904
		55	165	0,053	0,058	1126,548	33,088	0,91
	L-80	25	1332,33	0,005	0,062	128,662	19,964	0,938
		40	83,86	0,096	0,039	738,124	19,114	0,913
		55	141	0,048	0,022	1337,868	29,546	0,971
	L-100	25	112,164	0,047	0,027	427,671	34,883	0,956
		40	101,748	0,075	0,054	879,761	26,387	0,855
		55	152	0,043	0,011	2466,141	40,252	0,978
	L-120	25	79,866	0,068	0,035	157,957	23,939	0,94
		40	51,604	0,014	0,057	1285,502	52,582	0,796
		55	249	0,033	0,024	8918,684	94,543	0,946

Les erreurs plus élevées de ERM % et les coefficients de corrélation faibles nous amène à conclure que le modèle de Langmuir étendu (LE) avec  $q_m$  modifié est non applicable.

### II.8.1.5. Modèle de Freundlich étendu :

L'adsorption à l'équilibre des mélanges binaires peut également être représentée par l'équation de Freundlich étendue comme indiqué ci-dessous :

$$Q_e = K_f C_{e1}^{(n1+x1)} / C_{e1}^{(x1)} + y_1 C_{e2}^{(z1)} \dots\dots\dots(22)$$

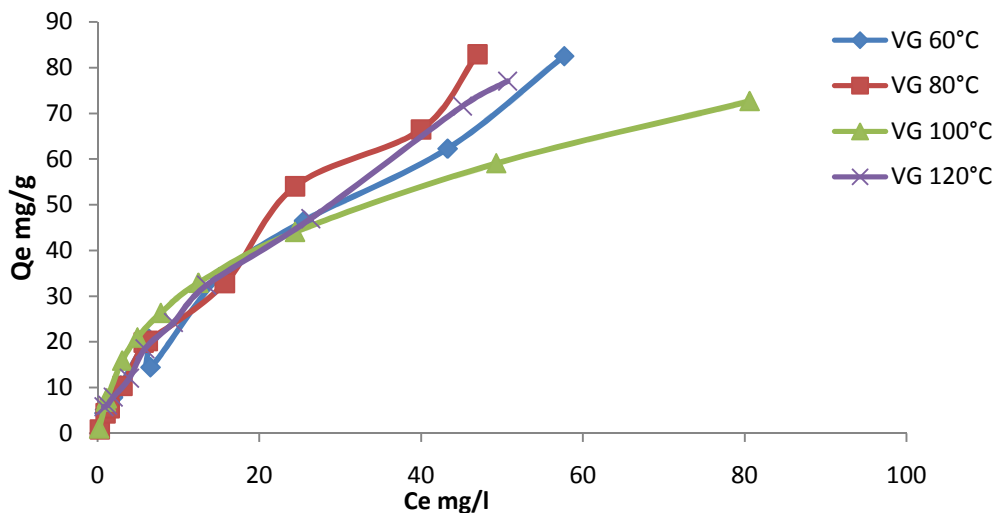
Où :

$K_{f1}$ ,  $K_{f2}$ ,  $n_1$  et  $n_2$  Peut être estimé à partir du correspondant ;

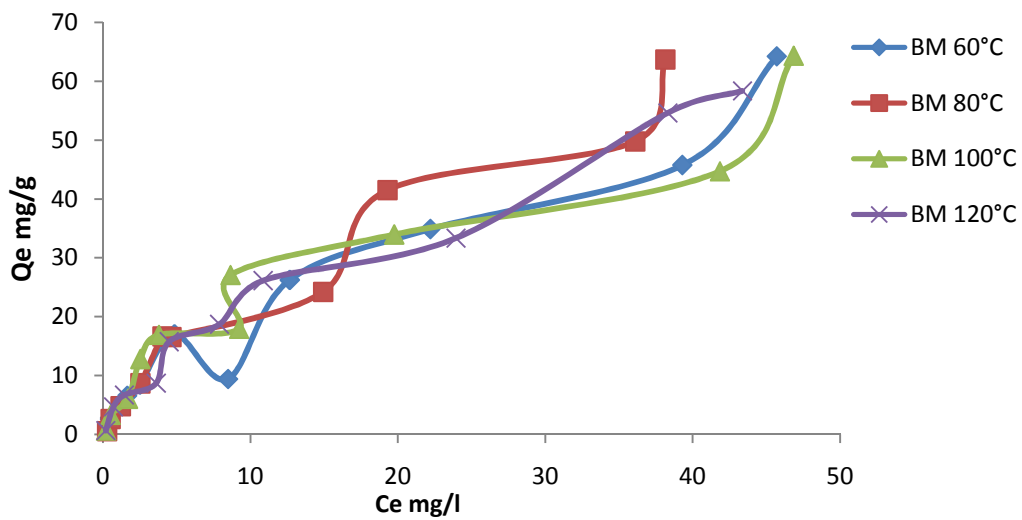
Les équations individuelles d'isotherme de Freundlich et les six autres paramètres ( $x_1$ ;  $y_1$ ;  $z_1$  et  $x_2$ ;  $y_2$ ;  $z_2$ ) Sont les composants multiples

Les constantes d'adsorption de Freundlich du premier et du deuxième composant [23].

Les équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition le BM sur *Xanthoria parietina* , modélisés par le modèle de freundlich étendue (avec changement des paramètres de l'adsorption en corps purs), sont représentées dans les figure 31 et 32 :



**Figure 31: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition BM sur *Xanthoria parietina* par l'équana par l'équation de freundlich étendue**



**Figure 32: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition VG sur *Xanthoria parietina* par l'équation de freundlich étendue**

Les valeurs des paramètres du modèle de freundlich étendue et modifié du VG en compétition avec le BM et l'inverse sur *Xanthoria parietina* sont regroupées dans le tableau 13

**Tableau 12: Paramètres du modèle de Freundlich étendu**

<b>Freundlich étendu</b>										
lichens	T (°C)	paramètres de Freundlich étendu					Erreurs		R <sup>2</sup>	
		Kf	x	y	z	n	SSD	ERM%		
VG	L- 60	25	12,413	-1,4842	0,892	-0,035	1,78	145,26	21,05	0,909
		40	12,413	-0,1386	1,994	0,785	1,52	51,553	21,016	0,988
		55	12,227	-2,1602	1,098	-0,855	1,843	74,614	7,606	0,991
	L-80	25	15,547	-1,9691	1,513	-0,554	1,896	72,807	18,654	0,956
		40	7,139	0,3841	1,206	1,116	1,373	219,92	21,963	0,978
		55	8,456	-2,6591	1	-1,749	1,518	1295,9	36,366	0,948
	L-100	25	9,399	-1,9787	0,944	-0,974	1,602	161,94	17,127	0,829
		40	14,832	-1,186	1,205	0,012	1,603	39,268	17,573	0,94
		55	8,293	-2,3327	0,486	-1,242	1,492	22,919	10,798	0,816
	L-120	25	7,827	-1,9122	0,408	-0,917	1,331	307,14	22,506	0,887
		40	15,05	-0,1327	3,067	0,803	1,608	249,36	26,087	0,99
		55	8,808	-1,5776	0,822	-0,61	1,514	198,17	27,184	0,965
B M	L-60	25	13,54	-0,6965	2,371	0,513	1,66	653,33	27,506	0,962
		40	20,62	-3,4469	4,985	-1,804	2,25	25,466	15,052	0,978
		55	17,17	-1,728	2,392	-0,064	2,23	45,985	8,029	0,969
	L-80	25	23,71	-2,0128	3,555	-0,262	2,26	50,637	21,981	0,962
		40	18,90	-3,6181	5,77	-1,961	2,36	119,95	23,613	0,975
		55	14,72	-0,9596	2,942	0,723	2,34	790,28	38,083	0,982
	L-100	25	20,95	-1,4059	5,727	-0,22	2,04	90,549	8,868	0,995
		40	17,81	-2,5314	2,156	-0,837	2,11	11,205	13,698	0,971
		55	15,83	-1,2966	1,761	0,508	2,29	11,218	10,665	0,971
	L-120	25	14,88	-1,9766	1,761	0,213	2,63	195,22	20,383	0,933
		40	18,51	-3,9127	6,164	-2,525	2,07	138,2	16,913	0,983
		55	13,16	-1,4566	2,006	-0,312	1,73	119,36	22,024	0,944

Les erreurs faible pour le critère ERM % et les coefficients de corrélation élevés nous amène à conclure que le modèle de freundlich étendu convient mieux.

### II.8.1.6. Modèle compétitif de Sips :

Le modèle de Sips à trois paramètres peut être appliqué pour décrire l'adsorption des systèmes multi-composants. L'équation de Sips est donnée comme suit [22]:

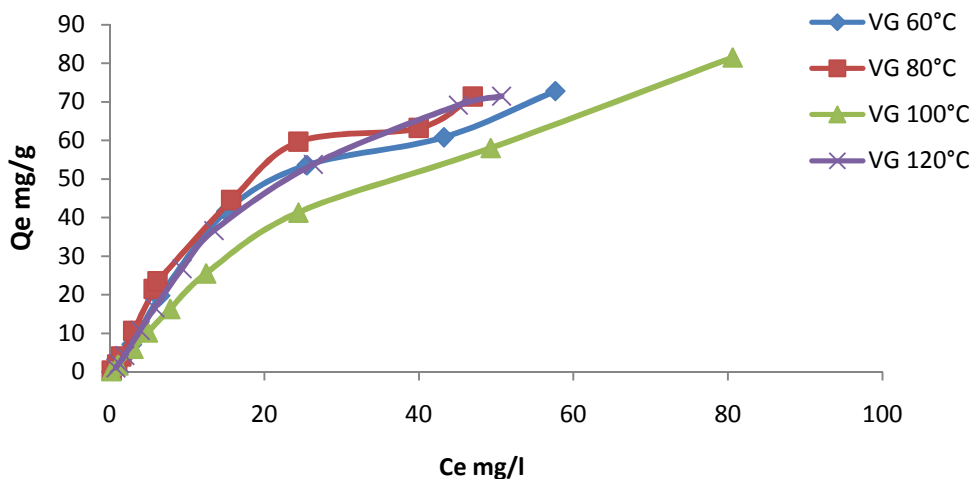
$$q_{ei} = \frac{q_{m,i}^S K_i^S C_{ei} (\sum_{j=1}^N K_j^S C_{ej})^{1/\beta_i - 1}}{1 + (\sum_{j=1}^N K_j^S C_{ej})^{1/\beta_i}} \dots\dots\dots(23)$$

Les paramètres  $q_{mi}$ ,  $K_i$  et  $\beta_i$  sont les paramètres de Sips du constituant  $i$  dans le cas de l'adsorption en corps purs.  $K_j$  sont les paramètres de Sips du constituant  $j$  en compétition.

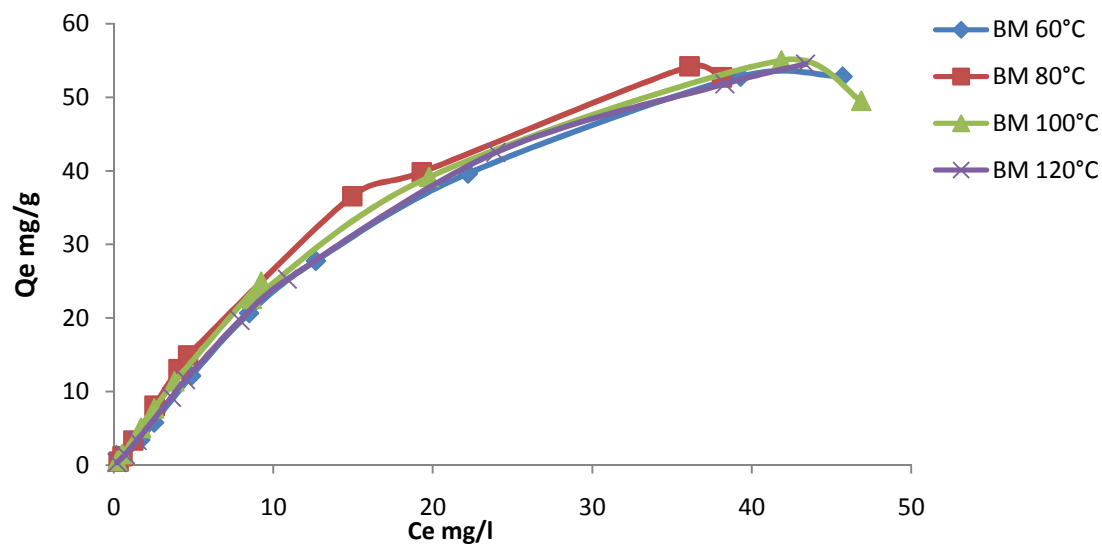
Le modèle compétitif de Sips pour un système binaire est donné par la relation suivante:

$$q_{e1} = \frac{q_{m,1}^S K_1^S C_{e1} (K_1^S C_{e1} + K_2^S C_{e2})^{1/\beta_1 - 1}}{1 + (K_1^S C_{e1} + K_2^S C_{e2})^{1/\beta_1}} \dots\dots\dots(24)$$

La simulation de l'adsorption du VG et BM sont représentée sur la figure 33 et la figure 34 respectivement



**Figure 33: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition avec le BM sur Xanthoria parietina par le modèle compétitif de Sips**



**Figure 34: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition avec le VG sur *Xanthoria parietina* par le modèle compétitif de Sips**

Les valeurs des paramètres du modèle compétitif de Sips du VG en compétition avec le BM et l'inverse sont regroupées dans le tableau 14 :



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

Sips								
lichens	T (°C)	paramètres de Sips			Erreurs		R <sup>2</sup>	
		qm	Ks	$\beta$	SSD	ERM%		
VG	L-60	25	60,302	0,083	0,97	118,045	17,378	0,868
		40	103,329	0,055	0,599	424,29	33,326	0,941
		55	89,018	0,079	0,673	1387,37	35,705	0,904
	L-80	25	39,116	0,157	0,572	782,257	41,173	0,807
		40	88,39	0,079	0,635	744,211	34,412	0,947
		55	94,279	0,105	0,754	1953,88	24,599	0,967
	L-100	25	70,486	0,078	0,644	2322,99	38,884	0,971
		40	94,947	0,037	0,784	544,165	43,167	0,977
		55	95,012	0,075	0,633	953,403	37,342	0,966
	L-120	25	60,513	0,148	0,616	1180,21	34,313	0,84
		40	113,807	0,046	0,701	497,015	28,549	0,967
		55	85,352	0,079	0,793	3829,54	40,695	0,885
B M	L-60	25	40,002	0,085	0,895	451,006	27,746	0,922
		40	73,658	0,062	0,68	325,323	34,849	0,964
		55	65,254	0,098	0,769	274,516	17,167	0,944
	L-80	25	54,929	0,113	0,712	70,254	22,988	0,942
		40	130,043	0,045	0,705	526,534	37,483	0,965
		55	67,461	0,068	0,613	958,331	44,691	0,968
	L-100	25	65,273	0,067	0,72	98,196	21,199	0,969
		40	78,044	0,056	0,88	494,891	36,203	0,944
		55	69,748	0,079	0,785	772,461	27,097	0,954
	L-120	25	48,712	0,12	0,776	25,974	14,34	0,913
		40	80,234	0,057	0,758	329,439	32,952	0,973
		55	60,432	0,09	0,886	1052,53	32,25	0,928

Vu, les valeurs des erreurs très élevées obtenues (tableau14 ), le modèle compétitif de Sips ne s'adapte pas bien avec nos résultats expérimentaux, et cela apparait clairement par la divergence entre les points calculés et les points expérimentaux.

### II.8.1.7. Modèle compétitif de Tôth :

Le modèle de Tôth est développé pour améliorer l'accord de l'isotherme de Langmuir avec des données expérimentales, il est basé sur l'hypothèse de l'existence de sites hétérogènes sur la surface de l'adsorbant dont la plupart ont une énergie d'adsorption inférieure à celle d'une adsorption maximale. Il diffère de l'isotherme de Langmuir étendu par le paramètre  $\beta$  [24]. Le modèle compétitif de Tôth est donné par la relation suivante :

$$q_{ei} = \frac{q_{m,i}^T K_i C_{ei}}{[1 + (K_1 C_{e1} + K_2 C_{e2})^\beta]^{1/\beta}} \quad 0 < 1 \dots \dots \dots (25)$$

Où

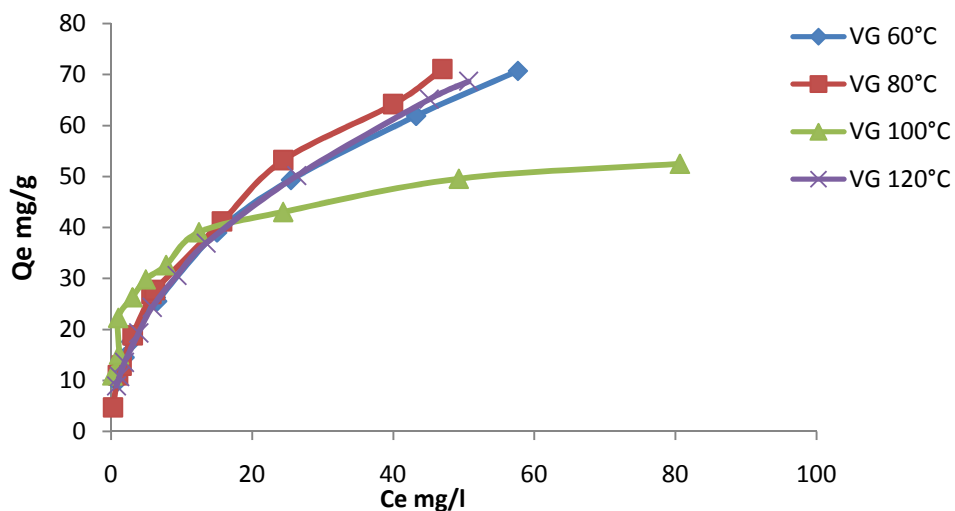
$q_{ei}$ : quantité adsorbée à l'équilibre de l'adsorbat  $i$  (mmol/g),

$C_{ei}$  : concentration de l'adsorbat  $i$  à l'équilibre dans la solution (mmol.L<sup>-1</sup>)

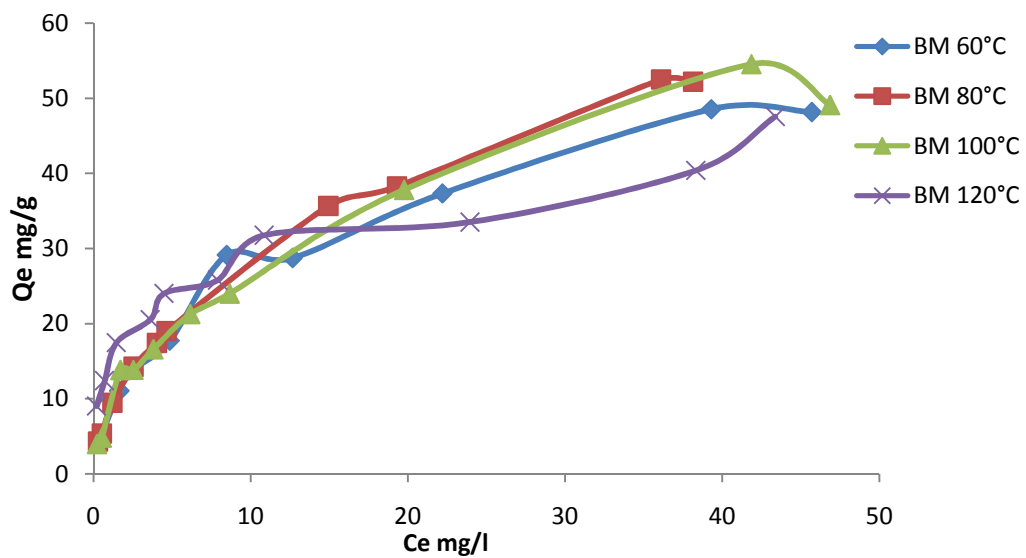
$q_{mi}$ ,  $K_i$  et  $\beta$  : coefficients de Tôth obtenus des isothermes d'adsorption du soluté  $i$  seul en solution.

$K_1$  et  $K_2$  : coefficients des solutés 1 et 2 en compétition.

La simulation de l'adsorption du VG et BM sont représentée sur la figure 35 et la figure 36 respectivement



**Figure 35: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VG en compétition avec le BM sur Xanthoria parietina par le modèle compétitif de Toth**



**Figure 36: modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du BM en compétition avec le VG sur *Xanthoria parietina* par le modèle compétitif de Toth**

Les valeurs des paramètres du modèle compétitif de Toth du VG en compétition BM et l'inverse sont regroupées dans le tableau 15 :

**Tableau 14 : Paramètres du modèle de Toth**

Toth								
lichens	T (°C)	paramètres de toth			Erreurs		R <sup>2</sup>	
		qm	Ks	B	SSD	ERM%		
VG	L-60	25	61,507	0,136	0,626	112,657	14,56	0,884
		40	84,742	113,915	0,096	375,761	56,411	0,969
		55	89,112	823,054	0,072	932,732	44,038	0,946
	L-80	25	70,639	268,069	0,081	247,047	19,905	0,944
		40	87,121	13,345	0,122	571,538	35,182	0,968
		55	67,568	131,619	0,094	677,019	35,133	0,99
	L-100	25	84,53	153,128	0,079	1465,641	98,915	0,977
		40	70,862	35,616	0,1	1088,354	82,746	0,97
		55	91,221	8,614	0,149	2150,039	/	0,965
	L-120	25	75,034	2,51	0,189	1451,858	55,566	0,96
		40	90,226	14,982	0,113	584,87	55,447	0,975
		55	88,018	19,852	0,108	419,535	18,802	0,969
BM	L-60	25	29,852	0,153	0,966	314,492	18,959	0,89
		40	64,54	41,8904	0,114	460,769	19,183	0,938
		55	64,958	254,421	0,085	123,278	16,244	0,968
	L-80	25	57,64	115,123	0,093	88,194	26,796	0,96
		40	66,161	6,916	0,144	431,165	27,81	0,969
		55	69,113	265,83	0,082	813,632	25,596	0,976
	L-100	25	65,895	22,369	0,111	346,662	64,299	0,95
		40	65,245	130,719	0,089	404,779	18,322	0,969
		55	60,112	431,939	0,086	33,178	8,32	0,982
	L-120	25	52,114	1134,8	0,07	563,911	84,137	0,975
		40	65,332	274,659	0,076	829,491	90,422	0,972
		55	61,012	103,212	0,085	775,26	86,159	0,967

Vu, les valeurs des erreurs très élevées obtenues (tableau 15), le modèle compétitif de Tòth ne s'adapte pas bien avec nos résultats expérimentaux, et cela apparait clairement par la divergence entre les points calculés et les points expérimentaux

En conclusion de l'étude de l'adsorption compétitive, les résultats de la modélisation du VG en compétition avec BM ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec les modèles de freundlich étendu, Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), Langmuir étendu modifié (LEM), en revanche ceux de Langmuir étendu (LE) et de Tòth Sips ne s'adapte pas à décrire nos résultats expérimentaux.

## II.9. Calculs des grandeurs thermodynamiques :

Les données thermodynamiques obtenues à partir de la sorption du VG et BM par les quatre matériaux, sont tracées sur la figure 37, 38 et représenté dans le tableau 16.

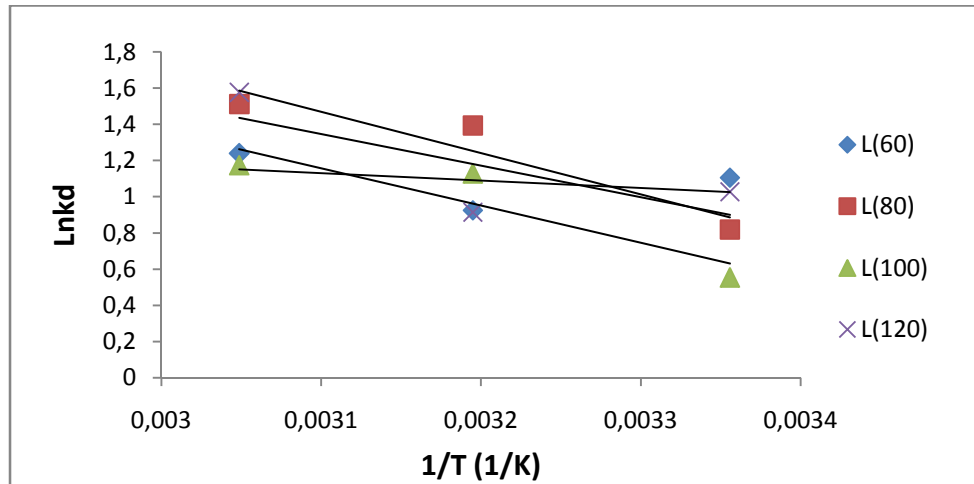


Figure 37: grandeurs thermodynamiques du VG

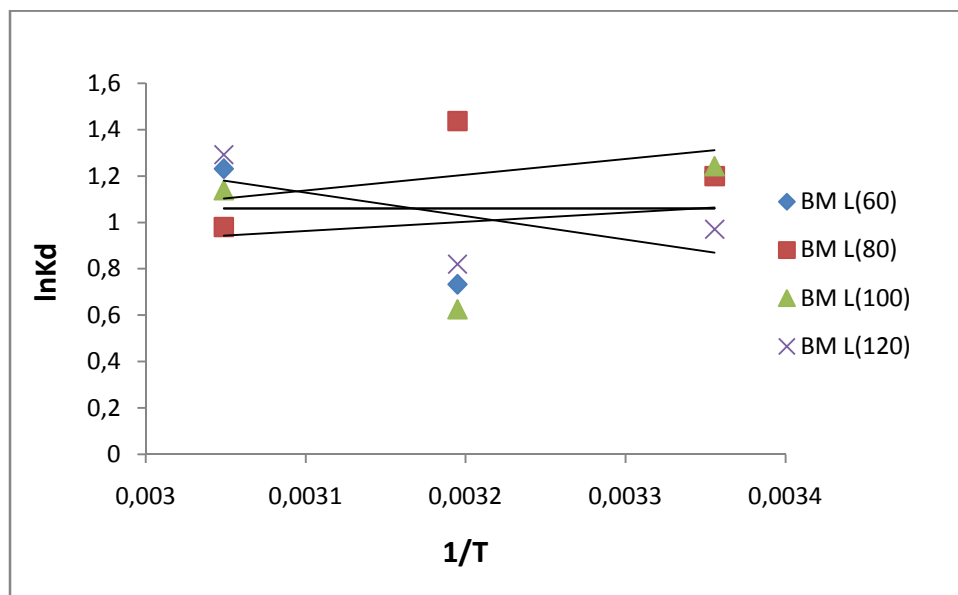


Figure 38: grandeurs thermodynamiques du BM

**Tableau 15: grandeurs thermodynamiques du VG et du BM**

grandeurs thermodynamiques					
Adsorbant		S (KJ/mole K)	H (KJ/mole)	T (°C)	G (KJ/mole)
VG	L-60	0,020	3,419	25	-2,540
				40	-2,840
				55	-3,140
	L-80	0,071	18,956	25	-2,200
				40	-3,265
				55	-4,330
	L-100	0,063	17,069	25	-1,563
				40	-2,501
				55	-3,438
	L-120	0,056	14,516	25	-2,230
				40	-3,073
				55	-3,915
BM	L-60	0,009	-0.007	25	-2,625
				40	-2,757
				55	-2,889
	L-80	-0,008	-5.646	25	-3,253
				40	-3,132
				55	-3,012
	L-100	-0,002	-3.311	25	-2,639
				40	-2,605
				55	-2,572
	L-120	0,036	8.422	25	-2,162
				40	-2,695
				55	-3,228

Les valeurs négatives de  $G$  lors de la biosorption du VG et BM par l'ensemble des matériaux, implique que l'adsorption de ces deux colorants est spontanée. La diminution  $G$  lorsque la température augmentera pour conséquence de diminué du caractère spontanée de la sorption de ces deux colorants .Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole]

Les valeurs positives de l'enthalpie  $H$  pour le système lichens traités thermiquement- violet de gentiane, montre que le processus est endothermique. Par contre le processus est exothermique pour le système lichens traités thermiquement-bleu de méthylène à l'exception de L-120.

Les valeurs positives de  $S$  à l'exception de L-80 et L-100 lors de l'adsorption de VG par ces derniers, montre que la fixation du VG et BM sur la surface des lichens modifiés aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonné ( $S > 0$ ). [25]

## Conclusion

---

### Conclusion

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

Dans notre travail nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption compétitive équimolaire du violet de gentiane et du bleu de méthylène par des lichens, *Xanthoria Parietina*, traités thermiquement à 60, 80, 100 et 120°C.

Les résultats sont résumés comme suit :

- Le rendement de l'adsorption est maximal pour un rapport = 1, pH =6 et un temps de contact de 60 min
- La cinétique de biosorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre pour l'ensemble des matériaux.
- Les modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), Freundlich étendu, Langmuir étendu modifié (LEM) sont mieux applicables que Langmuir étendu (LE), Sips et Toth.
- Les valeurs négatives de  $G$ , impliquent que la biosorption du VG et du BM spontanée et réalisable.
- Les valeurs positives de l'enthalpie  $H$  lors de la biosorption du VG montre que le phénomène est endothermique. Par contre le processus est exothermique lors de la biosorption du BM
- Les valeurs positives de l'enthalpie  $H$  L-120 du BM montre que la biosorption est endothermique. Par contre les valeurs négatives indiquent que la biosorption est exothermique pour L-60, L-80 et L-100.
- D'une façon générale,  $S$  est positif, à l'exception de L-80 et L-100 lors de l'adsorption de VG, montre que la fixation du VG et BM sur la surface des lichens modifiés aboutit, par ailleurs, à un système adsorbant-adsorbant beaucoup plus désordonné ( $S > 0$ ).



Comme perspective, on essayera de mieux caractérisé nos matériau par diverses techniques telles que la B.E.T, M.E.B et par zétamètre

## *Références bibliographiques*

---

### Références Bibliographique

- [1] Oliver Gillibert, 2000, Lichen, Harper collins.
- [2] Tomas .H. NASH, 1996, Lichens biology, Cambridge university press.
- [3] Hans Martin Jahns. Guide des fougères, mousses et lichens d'Europe. Edition Delachaux et Niestlé, Paris, 2003, p257.
- [4] Michelaur . Herbier : lichen Xanthoria parietina. Foret en Aulnoye. 2011, p01.
- [5] Bingol, A, Aslan, A, Cakici, A. Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modification of lichen (*Cladonia rangiformis* (L) Journal of Hazardous Materials, 2009, vol 161, pp. 747-752.
- [6] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 (2010) 939-994.
- [7] R. ACHOUR. Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires .mémoire magister. Université El-Wad. 2013.
- [8] Yalcin.E,Emine Yalc,in,Kultingin.C,Avus,Oglu,KadirKlnalioglu,biosorption of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  by raw and autocalve Rocellaphycopsis. Journal of

Environmental Science. 2010.vol22 ,n° 3.pp.367-373

[9] S.J. Allen, G. McKay, K.Y.H. Khader, Environ. Pollut. 56 (1989) 39-50.

[10] M. C. Ncibi 'Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis' Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 207–212.

[11] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K.

Kanellopoulos 'Prediction of binary adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on calcium alginate beads from single adsorption data' Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1347–1354.

[12] John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao

'Applicability of Threeparameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' Indian Chemical Engineer 49 (2007) 196-204.

[13] Gherbi. N, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Mémoire du doctorat, Constantine : Université de Constantine, 2008.

[14] Mashaël Alshabanat, Ghadah Alsenani, and Rasmiah Almufarij.

Removal of Crystal Violet Dye from aqueous Solution onto date palm Fiber By Adsorption Technique. Journal of chemistry.2013, Volume 2013, Article ID 210239, p06.

[15] Perez- Marin.A.B, Meseguer.Zapata. V, Ortuno.J.F,Aguilar.M,Saez.J, Lorens.M, « Removal of cadmuim from aqueous solution by adsorption onto orange waste », Journal of Hazardous Materials, B139, 2007, pp122-131.

[16] Renmin .G, Mei .L, Chao. Y, Yingzhi .S, Jian .Ch, ‘‘Removel of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull’’, Journal of Hazardous Materials B121, 2005, 247-250.

[17] Geneviève RIVARD. Cinétique d’adsorption des contaminants de l’eau blanche sur les fines. Université du Québec.2011, p175.

[18] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Watre Reserch, 44 (2010) 1489-1497.

[19] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, 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.

[20] C. Shiendorf, M. Rebhum, M. Sheintuch, A Freundlich-type multicomponent isotherm, Journal of Colloid and Interface Science79 (1981) 136-142.

[21] C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-F.Lin and S.-L. Lo, Modelling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, Chemosphere 47

(2002) 283-292.

[22] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K.

Kanellopoulos 'Prediction of binary adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on calcium alginate beads from single adsorption data' *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1347–1354.

[23] G. Mckay, B. Al Duri, Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chem. Eng. J.* 41 (1989) 9–23.

[24] Y. Zhang, S. Rohani, A. K. Ray 'Numerical determination of competitive adsorption isotherm of mandelic acid enantiomers on cellulose-based chiral stationary phase' *Journal of Chromatography A*, 1202 (2008) 34–39.

[25] Kobya. M, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon : kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 2003, pp 317-321.



Annexe

Temps de contact équilibré :

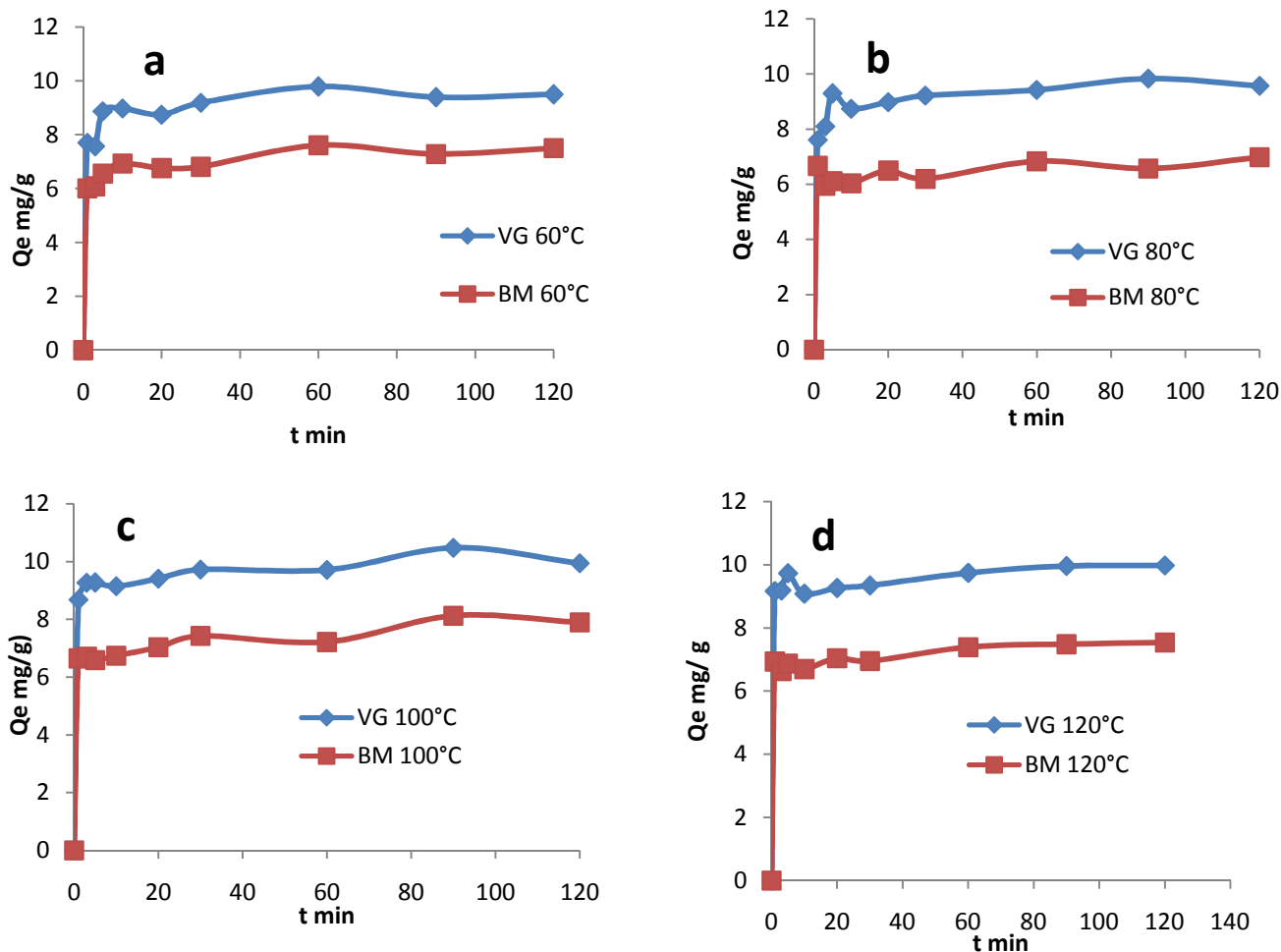


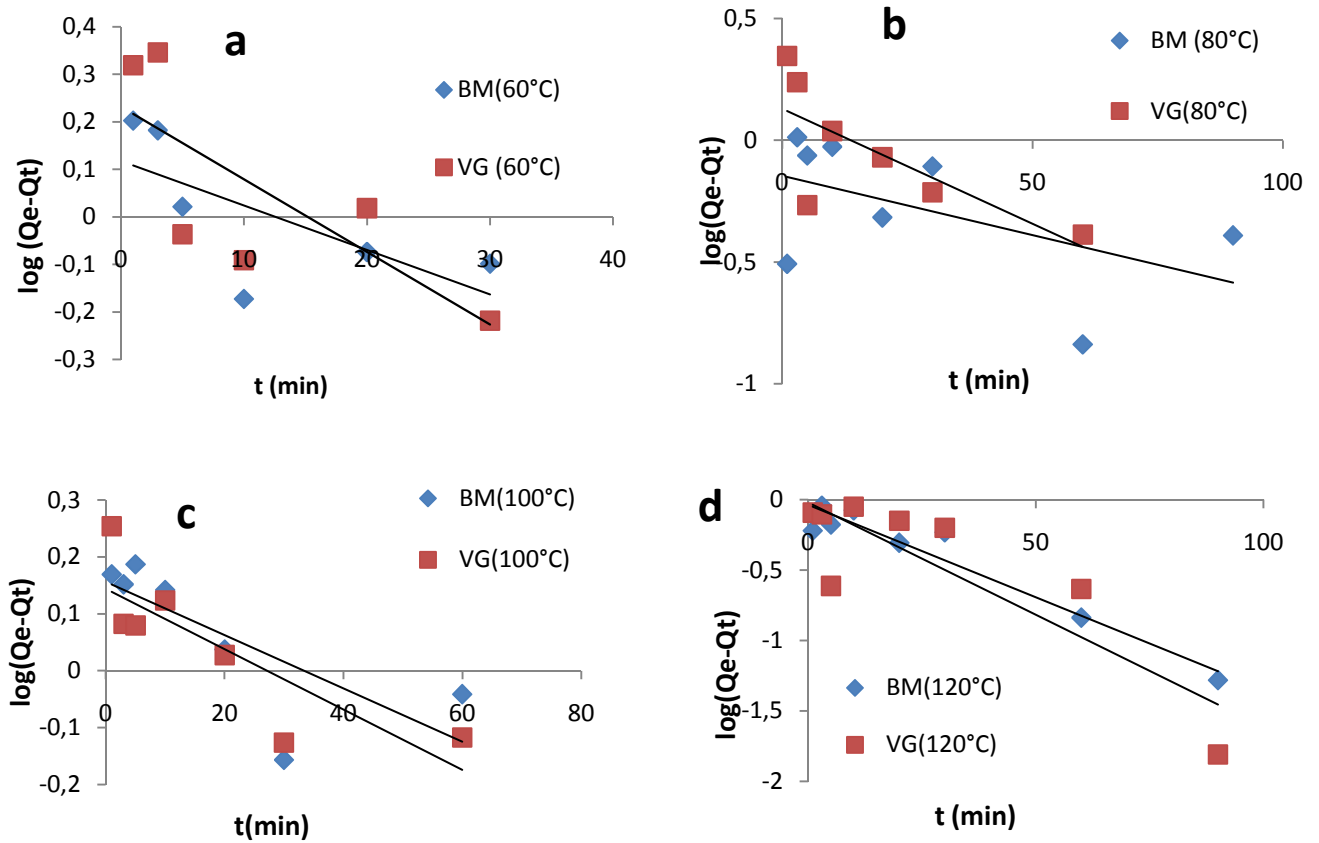
Figure :

a : Effet du temps de contact sur la fixation du VG et BM par les lichens modifiés à 60°C  
 b : Effet du temps de contact sur la fixation du VG et BM par les lichens modifiés à 80°C

c : Effet du temps de contact sur la fixation du VG et BM par les lichens modifiés à 100°C  
 d : Effet du temps de contact sur la fixation du VG et BM par les lichens modifiés à 120°C

# 1. Validation du modèle cinétique

## ➤ Pseudo premier ordre :



**Figure**

**a :** l'application du modèle pseudo premier ordre à 60°C

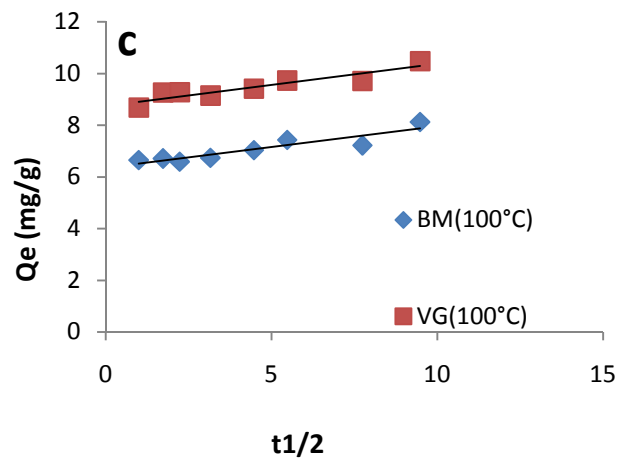
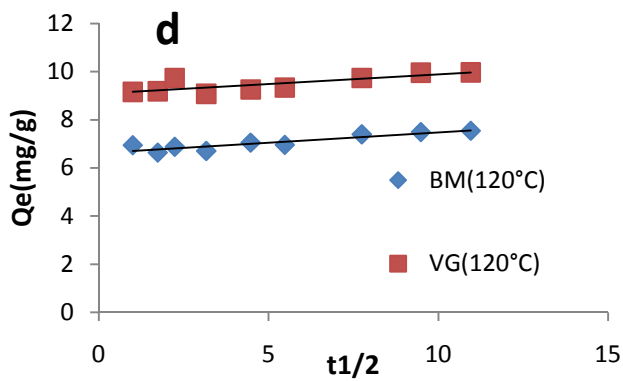
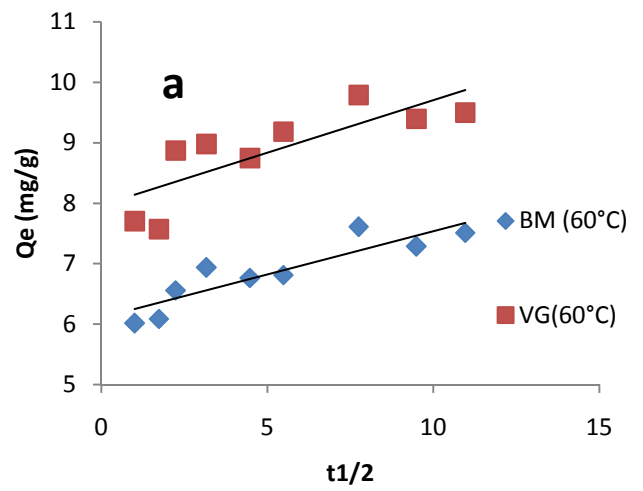
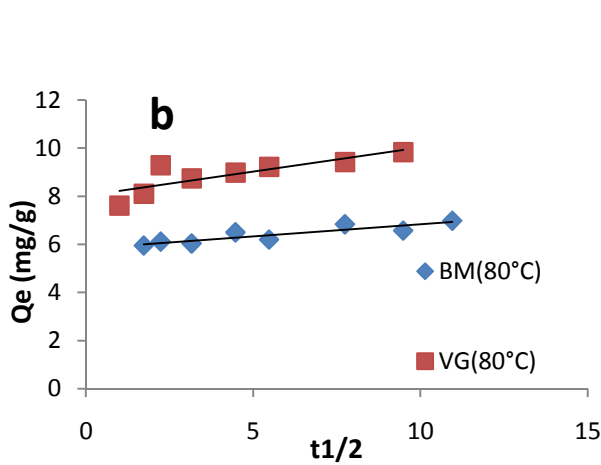
**b :** l'application du modèle pseudo premier ordre à 80°C

**c :** l'application du modèle pseudo premier ordre à 100°C

**d :** l'application du modèle pseudo premier ordre à 120°C



➤ Diffusion intra-particulaire



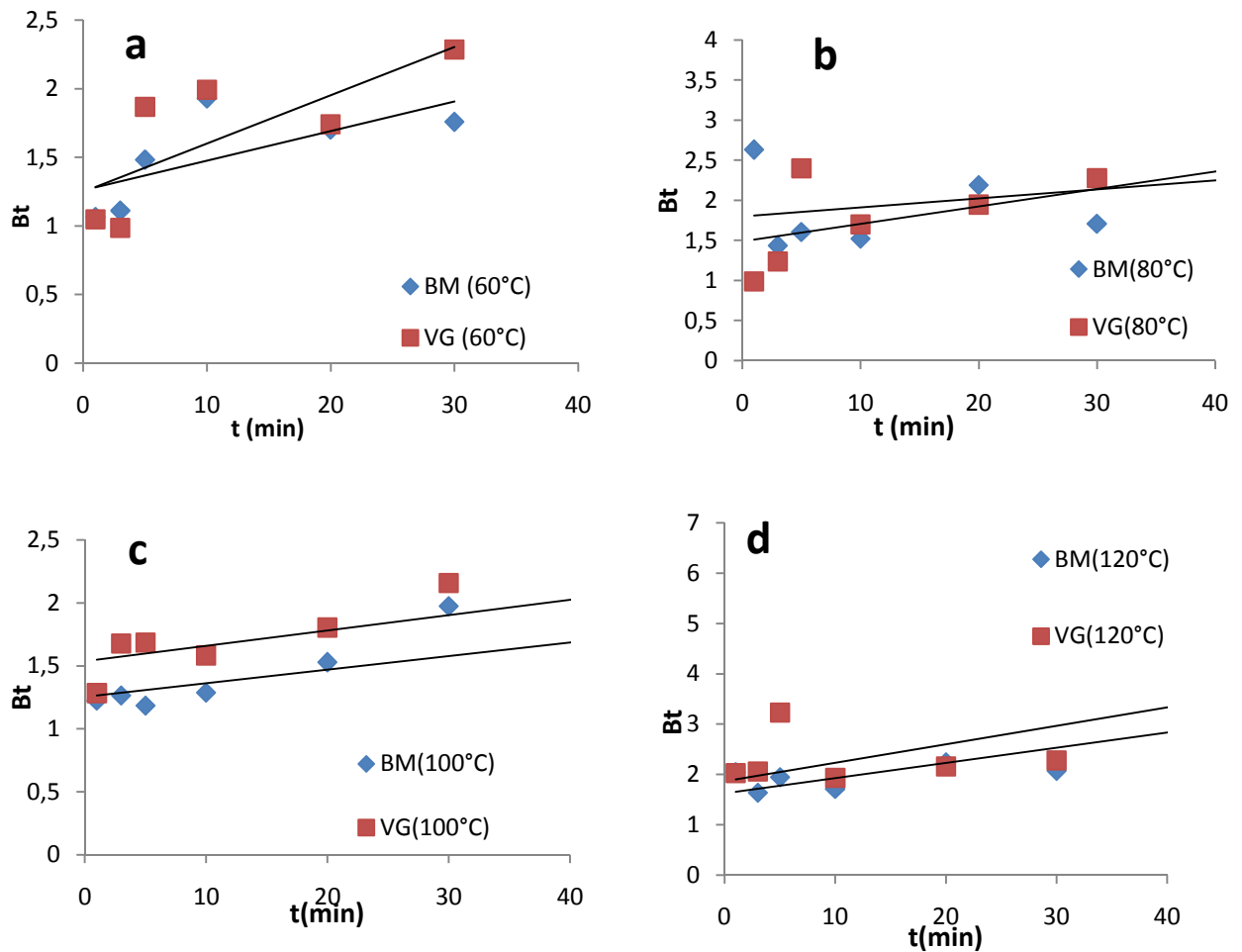
**a** : l'application du modèle de diffusion intra-particulaire à 60°C

**b** : l'application du modèle de diffusion intra-particulaire à 80°C

**c** : l'application du modèle de diffusion intra-particulaire à 100°C

**d** : l'application du modèle de diffusion intra-particulaire à 120°C

➤ **Modèle de diffusion de Boyd**



**Figure**

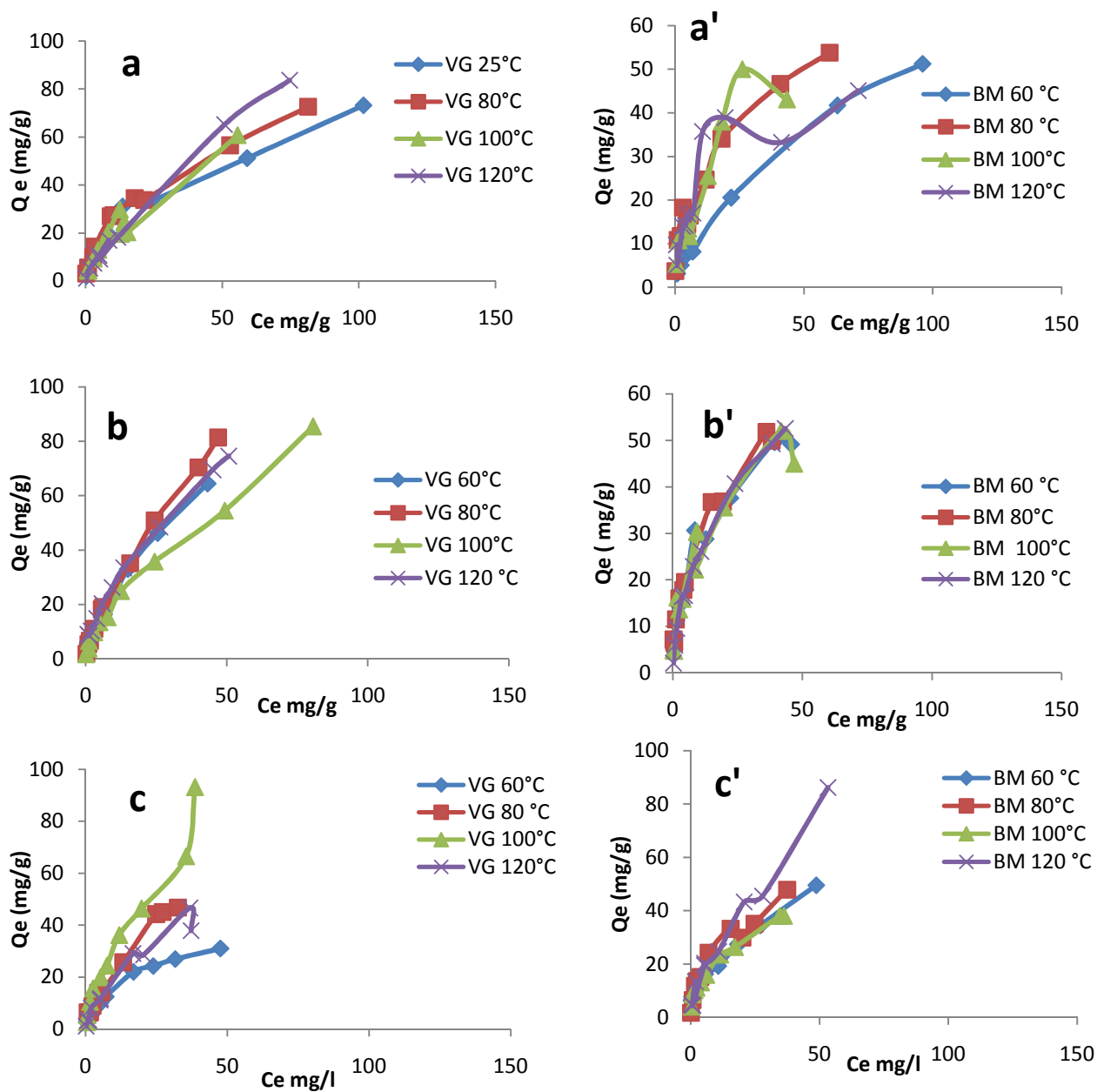
**a :** l'application du modèle de diffusion de Boyd à 60°C

**c :** l'application du modèle de diffusion de Boyd à 100°C

**b :** l'application du modèle de diffusion de Boyd à 80°C

**d :** l'application du modèle de diffusion de Boyd à 120°C

➤ **Modèles de Shiendorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)**

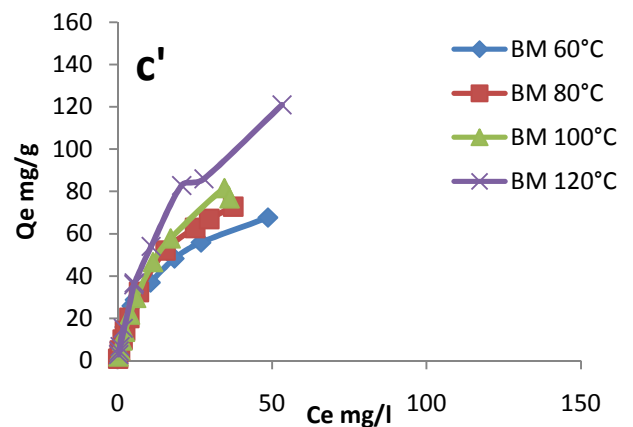
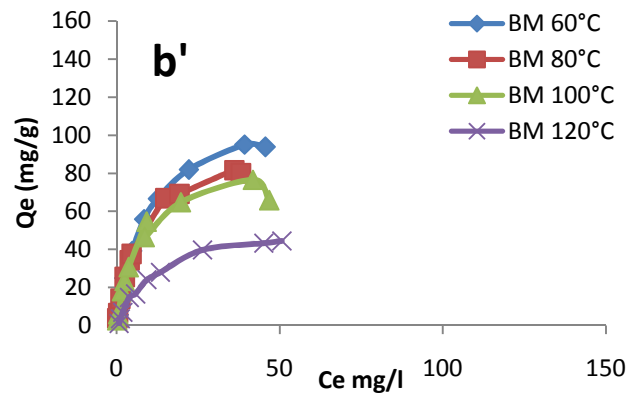
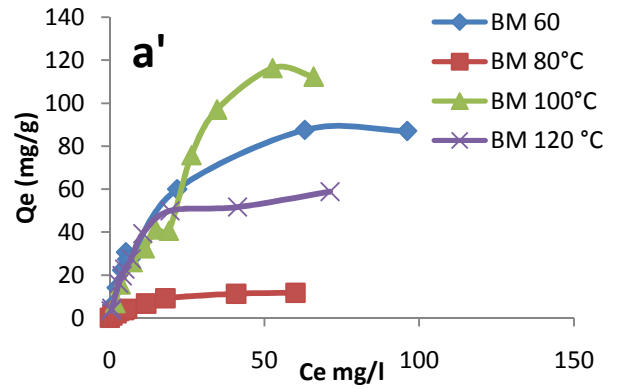
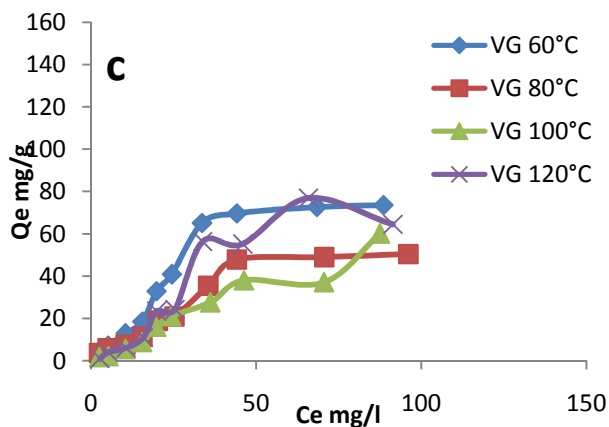
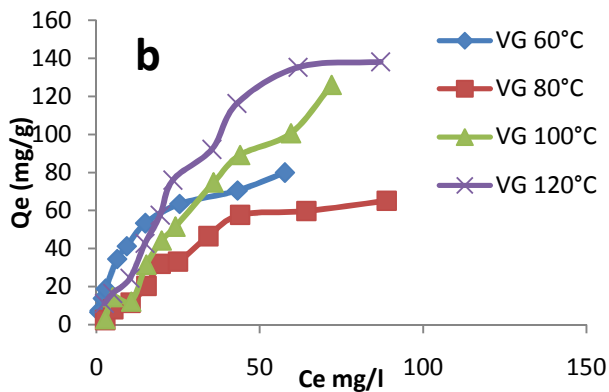
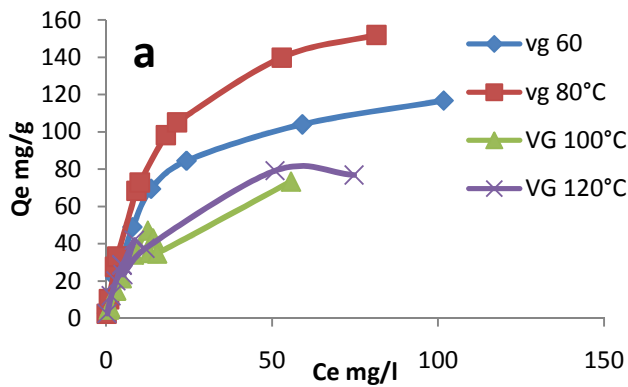


**Figure :**

a : modélisation d isotherme (SRS) pour le VG traité par les lichens modifié dans  $T=25^\circ\text{C}$   
 b : modélisation d isotherme (SRS) pour le VG traité par les lichens modifié dans  $T=40^\circ\text{C}$   
 c : modélisation d isotherme (SRS) pour le VG traité par les lichens modifié dans  $T=55^\circ\text{C}$

a' : modélisation d isotherme (SRS) pour le BM traité par les lichens modifié dans  $T=25^\circ\text{C}$   
 b' : modélisation d isotherme (SRS) pour le BM traité par les lichens modifié dans  $T=40^\circ\text{C}$   
 c' : modélisation d isotherme (SRS) pour le BM traité par les lichens modifié dans  $T=55^\circ\text{C}$

### Modèle de Langmuir étendu (LE)

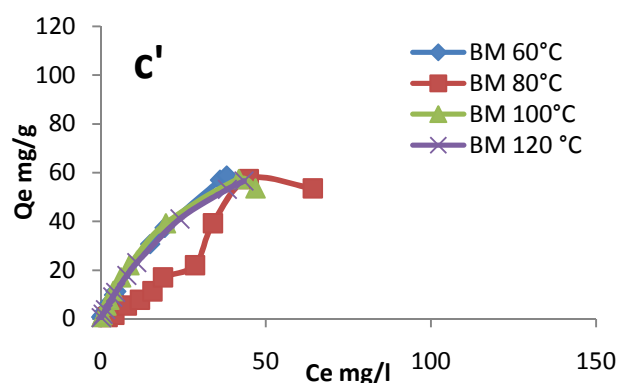
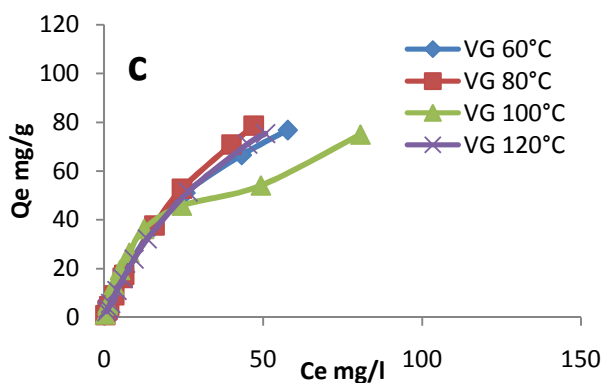
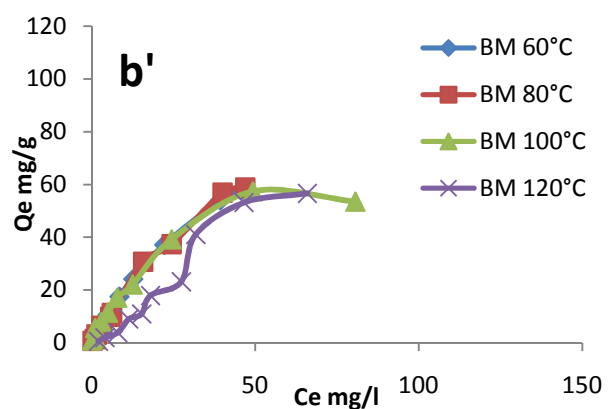
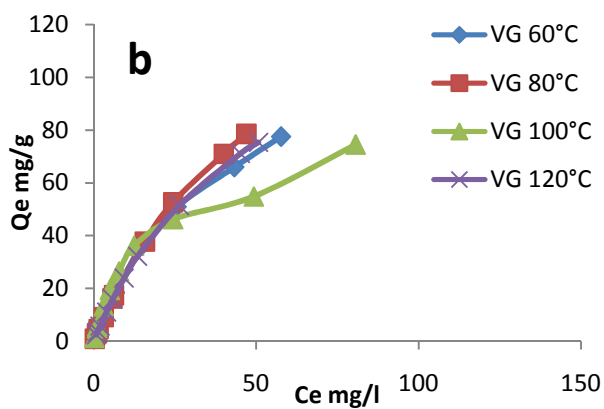
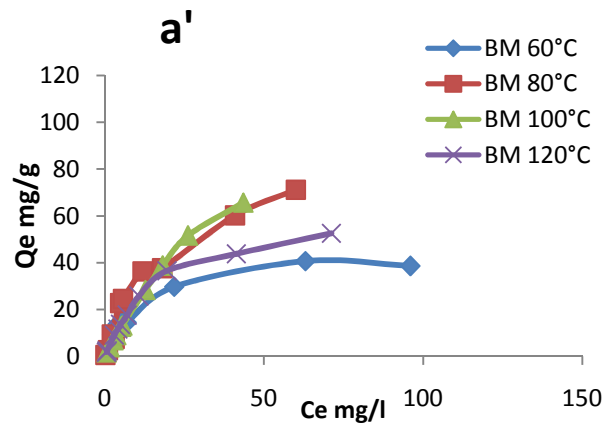
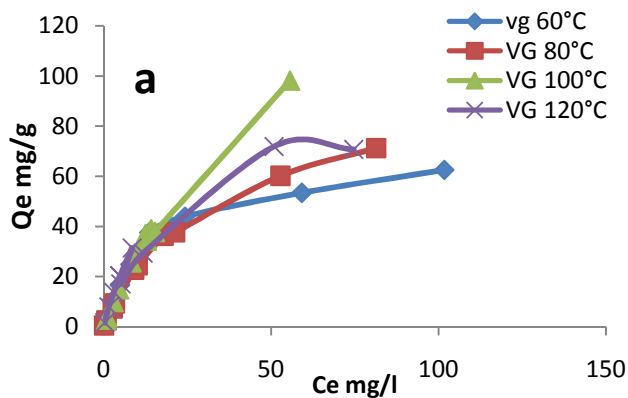


### Figure

- a** : modélisation d'isotherme (LE) pour le VG traité par les lichens modifiés dans  $T=25^{\circ}\text{C}$
- b** : : modélisation d'isotherme (LE) pour le VG traité par les lichens modifiés dans  $T=40^{\circ}\text{C}$
- c** : : modélisation d'isotherme (LE) pour le VG traité par les lichens modifiés dans  $T=55^{\circ}\text{C}$

- a'** : modélisation d'isotherme (LE) pour le BM traité par les lichens modifiés dans  $T=25^{\circ}\text{C}$
- b'** : modélisation d'isotherme (LE) pour le BM traité par les lichens modifiés dans  $T=40^{\circ}\text{C}$
- c'** : modélisation d'isotherme (LE) pour le BM traité par les lichens modifiés dans  $T=55^{\circ}\text{C}$

## Modèle de Langmuir étendu modifié (LEM)



### Figure :

a : modélisation d isotherme (LEM) pour le VG traité par les lichens modifié à T=25°C

b : modélisation d isotherme (LEM) pour le VG traité par les lichens modifié à T=40°C

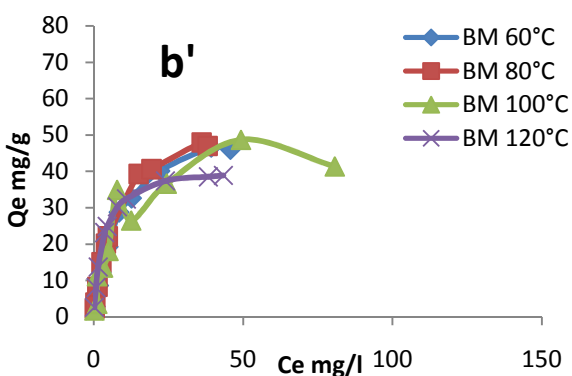
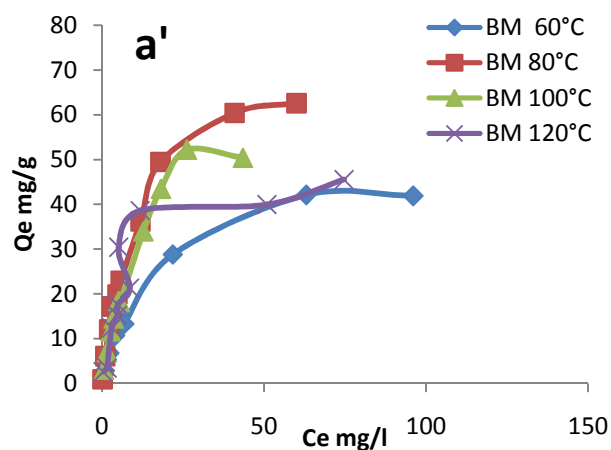
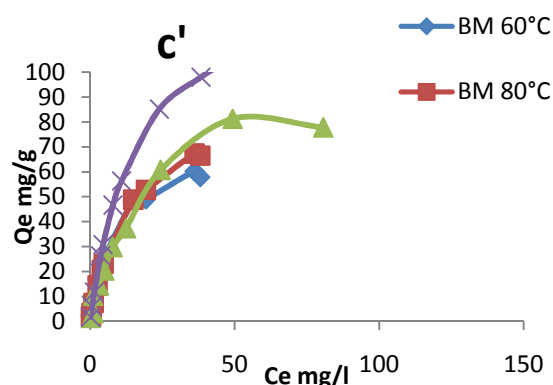
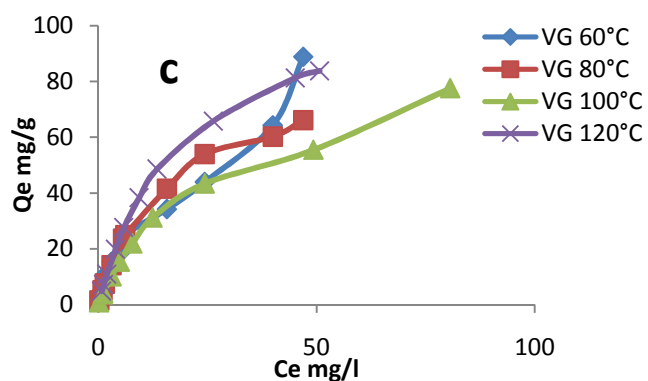
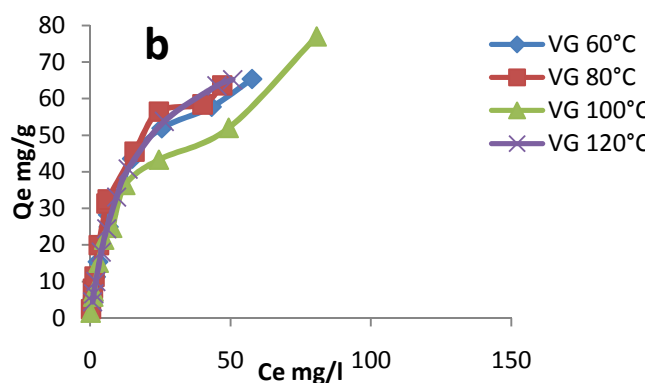
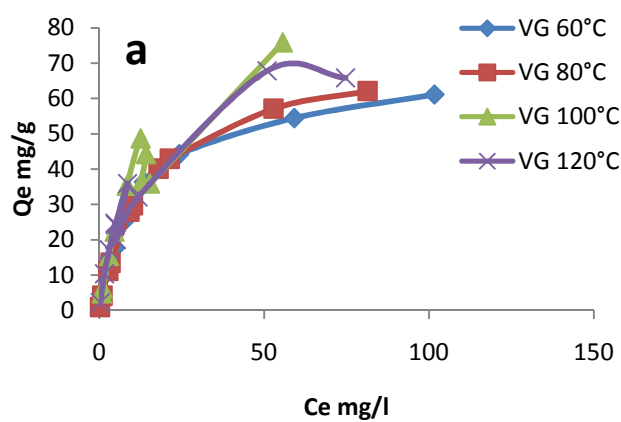
c : modélisation d isotherme (LEM) pour le VG traité par les lichens modifié à T=55°C

a' : modélisation d isotherme (LEM) pour le BM traité par les lichens modifié à T=25°C

b' : modélisation d isotherme (LEM) pour le BM traité par les lichens modifié à T=40°C

c' : modélisation d isotherme (LEM) pour le BM traité par les lichens modifié à T=55°C

## Modèle de Langmuir étendu (LE Q<sub>max</sub>)



a : modélisation d'isotherme (LEQ<sub>max</sub>) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=25°C

b : modélisation d'isotherme (LEQ<sub>max</sub>) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=40°C

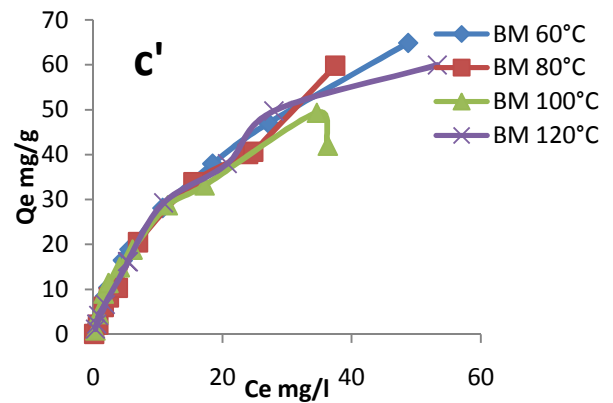
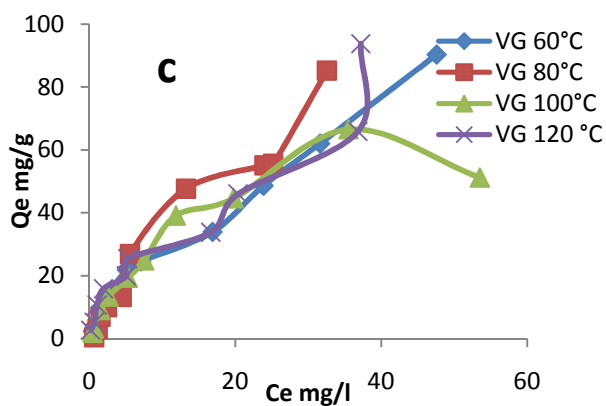
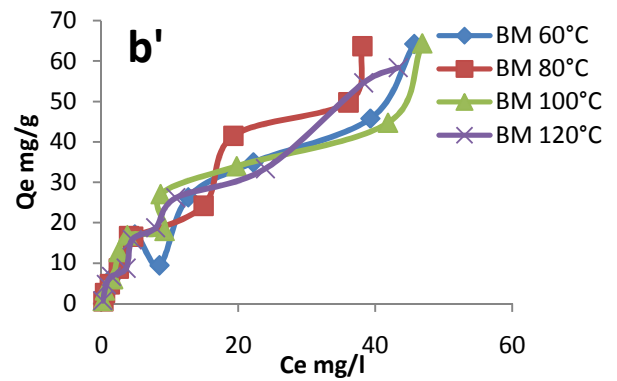
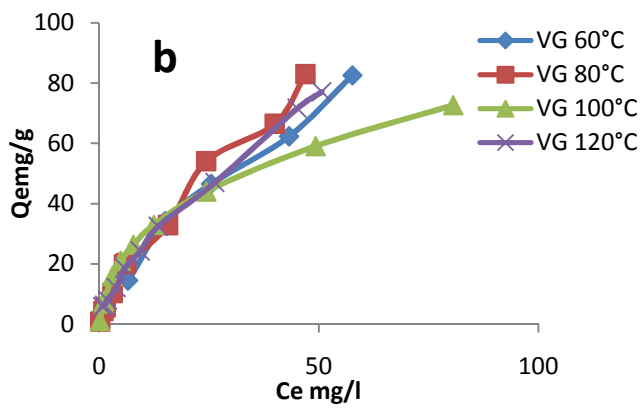
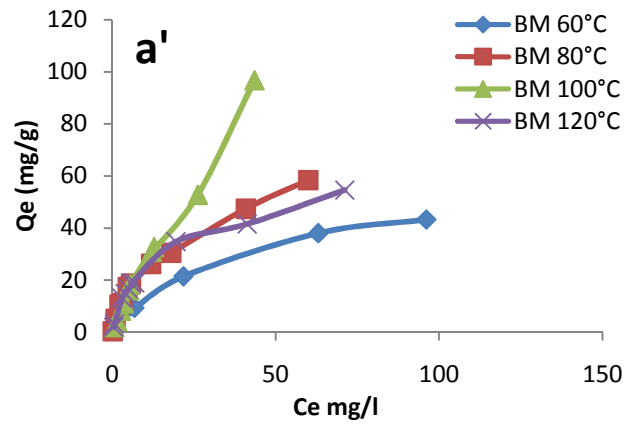
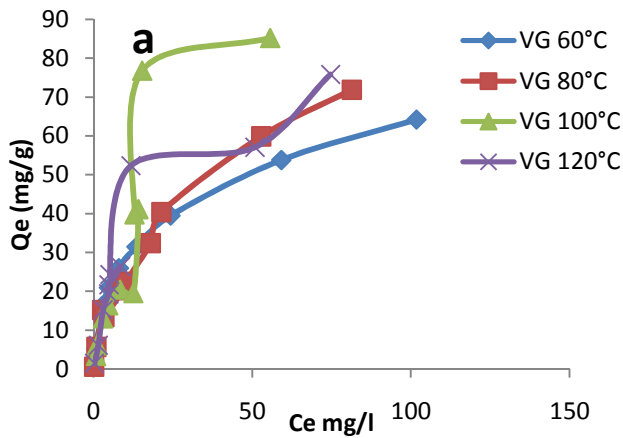
c : modélisation d'isotherme (LEQ<sub>max</sub>) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=55°C

a' : modélisation d'isotherme (LEQ<sub>max</sub>) pour le BM traité par les lichens modifiés dans T=25°C

b' : modélisation d'isotherme (LEQ<sub>max</sub>) pour le BM traité par les lichens modifiés dans T=40°C

c' : modélisation d'isotherme (LEQ<sub>max</sub>) pour le BM traité par les lichens modifiés dans T=55°C

## Modèle de Freundlich étendu



a : modélisation d isotherme (FREN) pour le VG traité par les lichens modifie dans  $T=25^{\circ}\text{C}$

b : modélisation d isotherme (FREN) pour le VG traité par les lichens modifie dans  $T=40^{\circ}\text{C}$

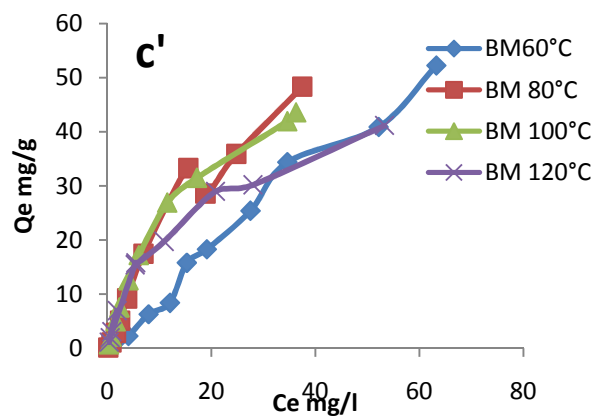
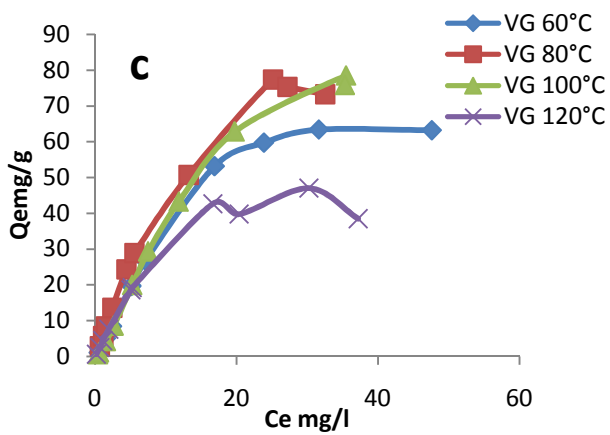
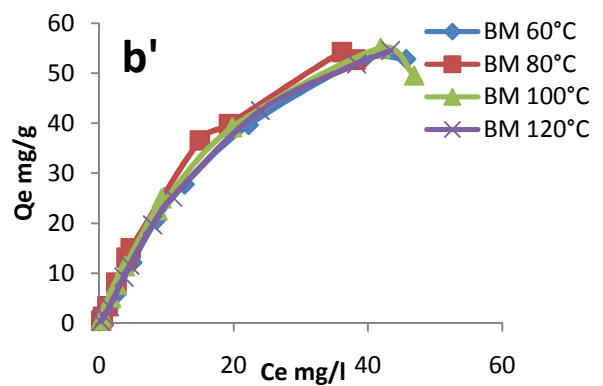
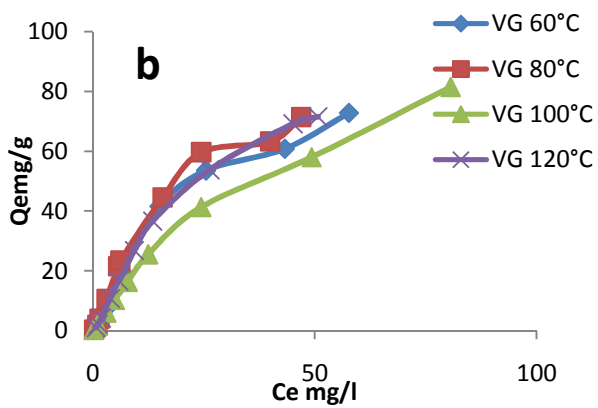
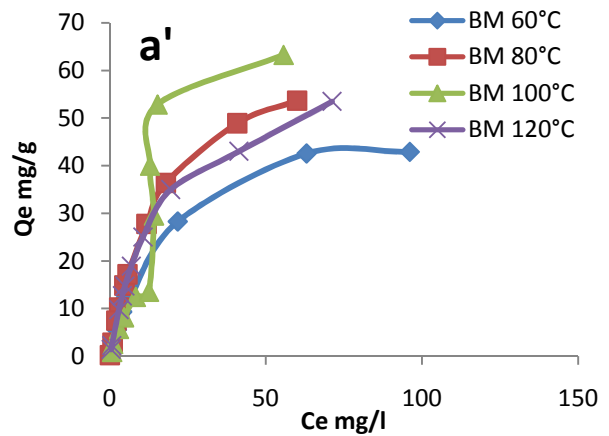
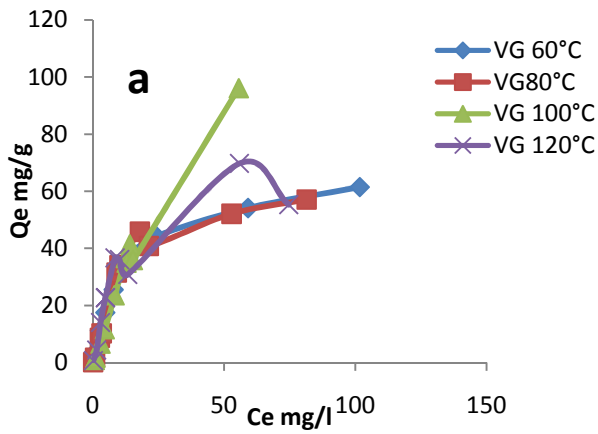
c : modélisation d isotherme (FREN) pour le VG traité par les lichens modifie dans  $T=55^{\circ}\text{C}$

a' : modélisation d isotherme (FREN) pour le BM traité par les lichens modifie dans  $T=25^{\circ}\text{C}$

b' : modélisation d isotherme (FREN) pour le BM traité par les lichens modifie dans  $T=40^{\circ}\text{C}$

c' : modélisation d isotherme (FREN) pour le BM traité par les lichens modifie dans  $T=55^{\circ}\text{C}$

## Modèle compétitif de Sips

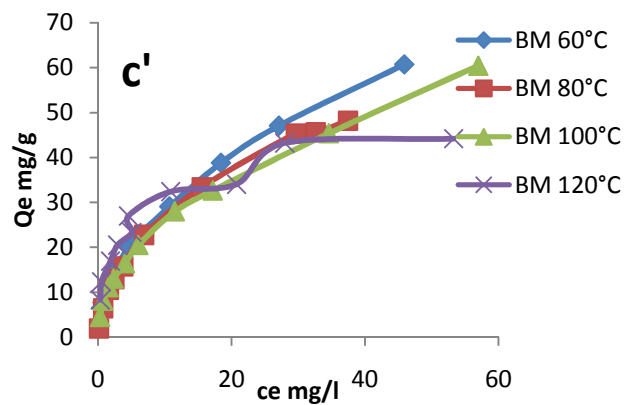
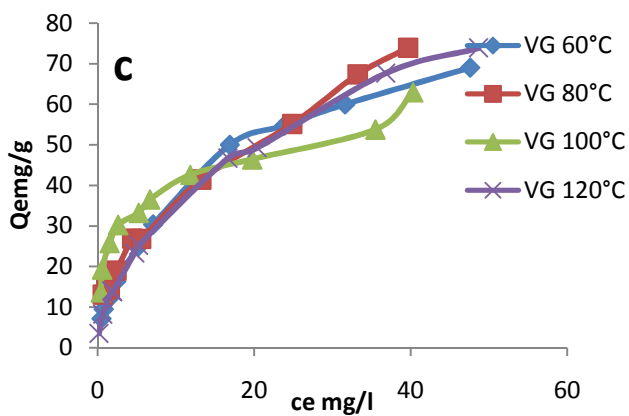
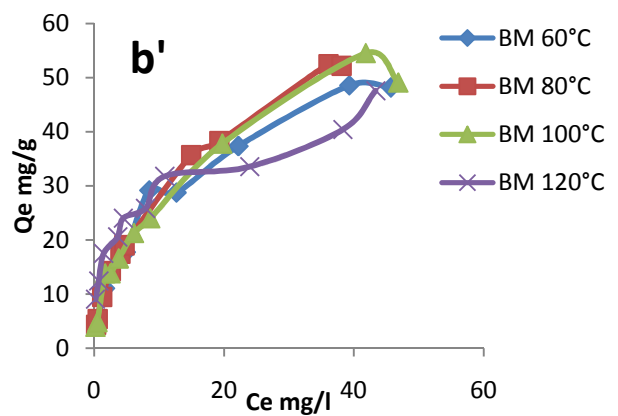
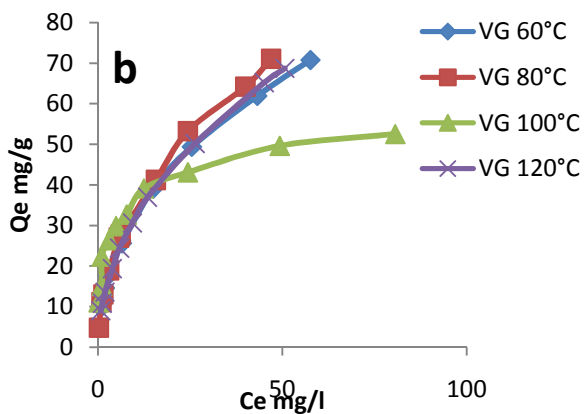
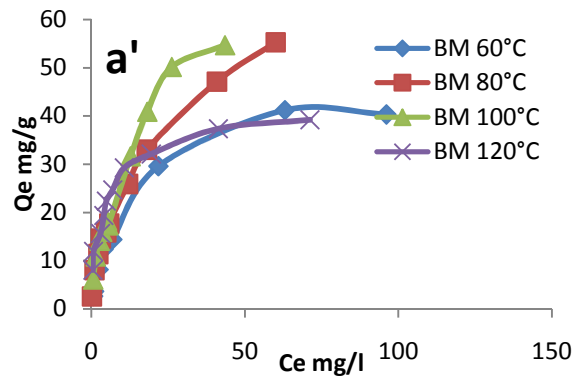
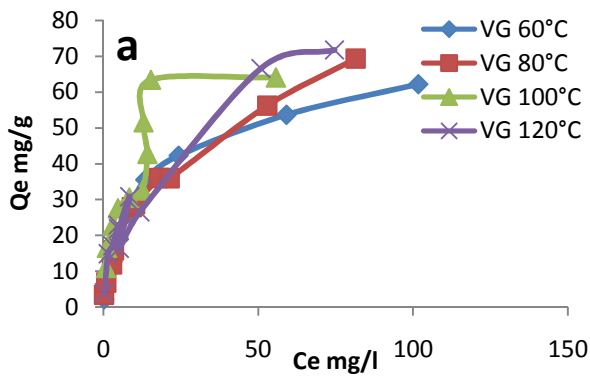


a : modélisation d'isotherme (SIPS) pour le VG traité par les lichens modifiés dans  $T=25^{\circ}\text{C}$   
 b : modélisation d'isotherme (SIPS) pour le VG traité par les lichens modifiés dans  $T=40^{\circ}\text{C}$   
 c : modélisation d'isotherme (SIPS) pour le VG traité par les lichens modifiés dans  $T=55^{\circ}\text{C}$

a' : modélisation d'isotherme (SIPS) pour le BM traité par les lichens modifiés dans  $T=25^{\circ}\text{C}$   
 b' : modélisation d'isotherme (SIPS) pour le BM traité par les lichens modifiés dans  $T=40^{\circ}\text{C}$   
 c' : modélisation d'isotherme (SIPS) pour le BM traité par les lichens modifiés dans  $T=55^{\circ}\text{C}$



## Modèle compétitif de Tôth



a : modélisation d'isotherme (TOTH) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=25°C

b : modélisation d'isotherme (TOTH) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=40°C

c : modélisation d'isotherme (TOTH) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=55°C

a' : modélisation d'isotherme (TOTH) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=25°C

b' : modélisation d'isotherme (TOTH) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=40°C

c' : modélisation d'isotherme (TOTH) pour le VG traité par les lichens modifiés dans T=55°C

## Résumé

---

### Résumé

La présente étude consiste à utiliser un adsorbant naturel biodégradable le lichen *Xanthoria parietina* traité thermiquement à 60, 80, 100 et 120 °C dans un procédé physico-chimique d'adsorption compétitive équimolaire pour la purification des eaux chargées en colorants. Ce biosorbant a été caractérisé par FTIR. Une série d'essais ont été réalisés sur le Violet de Gentiane et le Bleu de Méthylène, qui sont des colorants cationiques, ont montrés une élimination remarquable au cours des 5 premières minutes. L'influence des différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration et la température ont été étudiés. Nous constatons que le rendement de l'adsorption est maximal pour un rapport = 1, un Ph = 6, et que l'équilibre est obtenu à partir de 30 min de contact. La variation de l'adsorption relative montre que le VG s'adsorbe mieux que le BM. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-second ordre et les modèles d'isothermes de SRS, Freundlich et Langmuir étendu modifié décrit correctement les isothermes d'adsorption. Les valeurs de  $H$  et  $G$  montrent que le processus d'adsorption étudié pour le VG est spontané et endothermique, et pour le BM est spontané et endothermique à l'exception de L-60, L-80, L-100 à 25°C.

**Mots clés :** adsorption, compétitive, équimolaire, lichen, violet de gentiane, bleu de méthylène, isotherme d'adsorption

### Abstract

The present study consists of using a natural biodegradable adsorbent *Xanthoria parietina* lichen heat treated at 60, 80, 100 and 120 °C in a physico-chemical equimolar competitive adsorption process for the purification of waters loaded with dyes. This biosorbent was characterized by FTIR. A series of tests were performed on Gentian Violet and Methylene Blue, which are cationic dyes, showed remarkable elimination during the first 5 minutes. The influence of various parameters such as pH, contact time, concentration and temperature were studied. We note that the yield of adsorption is maximal for a ratio = 1, a Ph = 6, and that the equilibrium is obtained from 30 min of contact. The variation in relative adsorption shows that LV adsorbs better than BM. The modeling of kinetics obeys the pseudo-second order model and the modified SRS, Freundlich and Langmuir isotherm models correctly describe the adsorption isotherms. The values of  $H$  and  $G$  show that the adsorption process studied for LV is spontaneous and endothermic, and for BM is spontaneous and endothermic with the exception of L-60, L-80, L-100 to 25 °C.

**Key words:** equimolar competitive, adsorption, lichen, gentian violet, methylene blue, adsorption isotherm..

Xanthoria parietina طبيعي  
تتمثل هذه الدراسة في  
حراريا ف 60 80 100 120  
مئوية لنموذجة كيموفيزيائية ب  
المولية لتنقية المياه  
FTIR أجريت وتم تحديد بنية هذا الممتص  
الجنطيانا VG والميثيلين BM هم ملونات  
ظهرت  
5 .

تركيز  
دراسته .  
يدل  
6 =  
1 =  
30 دقيقة  
تباين .  
الميثيلين  
الجنطيانا ي

النتائج التجريبية أظهرت أن نموذج الدرجة الثانية يصف أفضل حركية.  
الأيد SRS  
Langmuir étendu modifie Freundlich  
صحيح

قيم H G تبين عملية  
لميثيلين MB غير عفوية  
الجنطيانا GV غير عفوية  
L (100) L(80), L(60)  
25 °.

الأيد : , , , ,  
المولية ,  
الجنطيانا، الميثيلين