



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de chimie*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

*Mlle BELFATMI Imane*  
*Mlle BENHAOUICHE Souad*

*Pour obtenir le diplôme de*

***Master***

**Filière : Chimie**  
**Spécialité: chimie des polymères**

**Sujet :**

***Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par un gel***

**Soutenu le : 26 mai 2016**  
**Devant le jury:**

- |                    |     |              |
|--------------------|-----|--------------|
| • Mr H. BENHEBAL   | Pr  | Président    |
| • Mr M.BADAOU      | MCA | Examineur    |
| • Mme I.ABDELMALEK | MCA | Examinatrice |
| • Mlle H.SEHIL     | MCA | Encadreur    |



Dédicace

*Je dédier mon travail :*

*A mes chères parents*

*A mes soeurs*

*A mes frères*

*A mes collègues et amis*

*A toute la famille*

*Sans exception*



# Remerciement

*Nos remerciements vont en premier lieu à ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie de la graduation de la Faculté des Sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.*

*Nos remerciements vont à notre encadreur Madame SEHIL HAFIDA, qui nous a confié ce sujet, pour ses conseils, ses encouragements, sa patience et son soutien et l'aide précieuse qu'il nous a apporté lors de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous remercions chaleureusement le chef de Spécialité Mlle L. Bennabi, qui a autorisé notre accès au laboratoire.*

*Nous adressons nos remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'évaluer ce travail : Mr Benbeba, Mr Badaoui*

*Mme Abdelmalek.*

*Tous les membres du département sciences de la matière sont vivement remerciés après toutes ces années d'études. On tient aussi à remercier les techniciens du laboratoire pour leurs aides.*

## *Liste des tableaux*

Tableau I-1: Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	14
Tableau II-1: Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation de pseudo-premier et pseudo-second ordre .....	35
Tableau II-2 : paramètres de Freundlich.....	36

## *Liste des figures*

Figure I-1 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.....	10
Figure I-2 : classification des hydrogels.....	16
Figure I-3 : Schéma d'un soluté dans un hydrogel.....	18
Figure I-4 : classification des hydrogels «intelligents ».....	19
Figure II-1: Courbe d'étalonnage de BM aux maximums d'absorption (pH=6.7).....	25
Figure II-2 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....	26
Figure II-3 : Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps...	27
Figure II-4: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps pour chaque pH.....	28
Figure II-5 : Variation de la capacité d'adsorption du BM en fonction du temps aux différentes pH.....	28
Figure II-6: Evolution de la quantité du BM sorbée en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.....	39
Figure II-7: Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales. ....	30

Figure II-8 : Effet de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène.....	30
Figure II-9: Effet du sel sur l'élimination du BM.....	31
Figure II-10: Effet la vitesse d'agitation sur la quantité d'adsorption du BM.....	32
Figure II-11: Effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage de l'élimination du BM.....	32
Figure II-12: Effet d'agitation sur la quantité d'adsorption du BM.....	33
Figure II-13 : Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du premier ordre.....	34
Figure II-14: Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du deuxième ordre.....	34
Figure II-15 L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le gel.....	36

*Sommaire*

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	1
Références.....	3

*Chapitre I : partie bibliographique*

Introduction.....	4
1-L'adsorption.....	5
1-1- L'adsorption physique .....	5
1-2-L'adsorption chimique .....	6
1-3-Adsorbants.....	6
1-4-Biosorbants.....	6
1-5-Critères de sélection des adsorbants.....	7
1-6- Cinétique D'adsorption.....	8
1-6-1- Modèles de la cinétique d'adsorption.....	8
1-6-1-1- Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO).....	8
1-6-1-2- Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO).....	9
1-7-Modèle D'adsorption.....	9
1-7-1-Modèle de Freundlich.....	9
1-8-Les paramètres influençant l'adsorption .....	10
2-Les Colorants.....	10
2-1- Classification des colorants .....	11
2-1-1- Classification chimique .....	11
2-1-2- Classification tinctoriale .....	12
2-2- Bleu de méthylène.....	13
2-3- Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux .....	14
3-les hydrogels.....	15
3-1- Propriétés notables des hydrogels.....	16

3-1-1-Dégradabilité.....	17
3-1-2- Propriétés mécaniques.....	17
3-1-3-Porosité.....	18
3-2-Hydrogels intelligents.....	19
Conclusion.....	19
Références .....	21

***Chapitre I : partie expérimentale***

Introduction.....	23
1- Cinétique d'adsorption.....	23
1-1- Présentation du matériau étudié.....	23
1-1-1Présentation de colorant : bleu de méthylène .....	23
1-1- Méthodes d'analyse .....	24
1-2- Dispositif Expérimental .....	25
1-3-Etude de l'élimination du bleu du méthylène par Adsorption sur un gel a base du pullulane .....	26
1-3-1Etude de l'établissement de l'équilibre .....	26
1-3-2 Paramètres affectant l'adsorption .....	27
1-3-2-1-Influence du pH.....	27
1-3-2-2- Effet de la masse de l'adsorbant .....	29
1-3-2-3- L'influence de concentration initiale de BM .....	29
1-3-2-4- Influence de la force ionique (effet de sel).....	31
1-3-2-5- Influence de la vitesse d'agitation.....	32
1-3-3-Modélisation des résultats de l'adsorption .....	33
1-3-4-Etude des isothermes d'adsorption .....	35
Conclusion.....	36
Références.....	38
Conclusion générale.....	39

A decorative border with floral motifs, including roses and leaves, framing the page. The border is composed of thin lines with ornate floral designs at the corners and midpoints of each side.

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***



## **INTRODUCTION GENERALE**

La croissance démographique rapide, l'augmentation de la consommation d'eau par l'agriculture, l'industrie et les municipalités, ont mis à rude épreuve les ressources mondiales en eau douce. Aujourd'hui, selon le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) l'accès à l'eau potable fait défaut à plus d'un milliard de personnes et il est estimé que plus de trois milliards d'êtres humains n'ont pas accès à un réseau d'assainissement. Au cours des 25 prochaines années, le tiers de la population mondiale manquera d'eau. Ce qui place le problème d'accès à l'eau parmi les huit objectifs du millénaire pour le développement (OMD). La dépollution des eaux usées est donc un des grands défis planétaire à relever, pour éviter la dégradation des équilibres écologiques et répondre aux besoins humains en eau douce.

La préservation de notre environnement nécessite donc un développement des technologies efficaces faciles à mettre en œuvre pour minimiser le taux de pollution de l'eau. Les problèmes causés par la pollution de l'environnement viennent, en grande partie, des effluents d'origine industrielle, agricole et domestique(1). C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés au traitement des eaux usées industrielles chargées en colorants.

Les colorants sont largement utilisés dans le secteur de teinture, impression des textiles, imprimerie. Ces colorants sont solubles dans l'eau, toxique et dangereuse vis-à-vis de la nature et des êtres vivants (2).

De nos jours, l'élimination de ces polluants, représente un problème majeur dont l'enjeu est réel. Plusieurs méthodes basées sur la dégradation des molécules par oxydation, photo-oxydation, biodégradation, la précipitation, la séparation par membranes et l'échange ionique (3) ont été développées. Néanmoins, l'une des plus utilisées reste l'adsorption de ces polluants (4), en raison de la simplicité de mise en œuvre, de l'absence d'influences sur l'environnement et ses aspects économiques.

L'un des adsorbants les plus utilisés est le charbon actif, dont la régénération difficile conduit généralement à son incinération à saturation. Ceci a orienté la recherche vers de nouveaux adsorbants efficaces, stables et recyclables basés sur des dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...). Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels.

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les

## *Introduction Générale*

---

grains (fibres) des adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide. L'étude des isothermes d'adsorption, d'une part, et la cinétique, d'autre part, permet de contrôler le taux de transfert du colorant à partir de la solution jusqu'à l'adsorbant et de savoir la nature de rétention des molécules du colorant (adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de l'adsorbant).

Le but du présent travail est l'étude de processus de la cinétique d'adsorption du colorant le bleu de méthylène a l'intérieur de gel à base de pullulane, en examinant l'effet de la concentration initiale en colorant , la masse de l'absorbant , le pH du milieu, l'agitation et de salinité du milieu sur la cinétique et l'isotherme d'adsorption.

Ce mémoire s'articule autour des deux chapitres: Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la technique d'adsorption, le colorant BM et les gels.

Le deuxième chapitre présente tous les résultats, expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion. Et enfin Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

**Références**

[1]H. Ouasif, S. Yousfi, M. L. Bouamrani, M. Talbi T. Aïnane, M. El Kouali , Phys. Chem. News 58 (2011) 01-05.

[2]Waranusantigul P, Pokethitiyook P, Kruatrachue M. 2003. Upatham E.S., Environ.Pollut. 125, 385–392.

[3]H. Ouasif, S. Yousfi, M. L. Bouamrani, M. Talbi T. Aïnane, M. El Kouali, Phys. Chem. News 58 (2011) 01-05.

[4] J. Baliti A. Asnaoui S. Abouarnadasse , International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (IJIRAE) ISSN: 2349-2163, Volume 1 Issue 6 (July 2014).



**CHAPITRE I**

***ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE***

## INTRODUCTION

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques [1]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2,3].

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [4].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [5-9]. L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [10,11]. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années.

La présente étude consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base du pullulane dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle.

Le pullulane est un polysaccharide extracellulaire hydrosoluble synthétisé par la levure *Aureobasidium pullulans* (ou *Pullaria pullulans*), à partir de diverses sources hydrocarbonées: monosaccharides, disaccharides et des polysaccharides (amidon). Le pullulane peut être produit à partir de déchets agro-industriels: amidon de déchets de pomme de terre, pulpe de peau de raisin, déchets d'huile d'olive, mélasse, cosses de caroube. La masse molaire de ce biopolymère varie fortement de 10 000 à 40 000 000 g.mol<sup>-1</sup> selon les paramètres de fermentation et la souche de la levure [12].

Dans ce chapitre nous présentons, quelques généralités sur l'adsorption, les facteurs influant sur les cinétiques et les isothermes de sorption. Dans une deuxième partie, les principales définitions et classifications des colorants ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement sont présentés. Les procédés d'élimination des colorants présents dans les

effluents industriels sont également revus. En fin nous terminons par un aperçu bibliographique sur les hydrogels.

## **1- L'ADSORPTION :**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

Ce phénomène s'explique par le fait que toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux : des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus sensible aux interactions) croît à l'interface [13].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux interactions liquide/solide. Ces interactions entre molécules de liquide et le solide peuvent être modélisées de deux façons différentes selon que la molécule est simplement fixée sur le solide.

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption.

### **1-1- L'adsorption physique :**

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

**1-2- L'adsorption chimique :**

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée: les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

**1-3- Adsorbants :**

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$  [14]. La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

- Macropores :  $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$
- Mésopores :  $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$
- Micropores :  $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [14].

**1-4 Biosorbants :**

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tels que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco et de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les

cosses de riz, la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures et les champignons.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules d'oses constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des biopolymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine, le chitosane. De part leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, les biosorbants ainsi que des polymères provenant de l'industrie pétrolière sont généralement appelés sorbants bon marché. En effet, [15] notent qu'un sorbant est taxé de "bon marché" s'il est abondant.

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Ces derniers regroupent les matériaux d'origine végétale, qui sont riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [15] Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [16].

#### **1-4- Critères de sélection des adsorbants :**

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères [14].

##### **a) Capacité**

Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.

##### **b) Sélectivité**

Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.

##### **c) Régénérabilité**

Pour les procédés avec régénération *in situ*, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.

##### **d) Cinétiques**

La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et de diminuer les investissements.

##### **e) Résistances mécanique, chimique et thermique**

Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de



vie suffisantes.

#### f) Coûts de fabrication

Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

### 1-5- Cinétique D'adsorption :

#### 1-6-1- Modèles de la cinétique d'adsorption :

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

##### 1-6-1-1- Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO)

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898[17,18], il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Equation I-1}$$

$k_1$  : constante de vitesse (min<sup>-1</sup>).

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

$Q_t$ : Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

$t$  : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Equation I-2}$$

**1-6-1-2- Modèle cinétique de pseudo-second ordre (PSO):**

Le modèle de pseudo-second ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau [19]. Recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Equation I-3}$$

Où

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

$Q_t$  : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g).

$t$  : Temps de contact (min).

$k_2$  : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min). L

**1-7- Modèle D'adsorption****1-7-1- Modèle de Freundlich**

Ce modèle (Freundlich, 1906) [20] établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption,

elle s'exprime par la relation suivante :

$$X/M = K.C_e^{1/n} \quad \text{Equation I-4}$$

X : quantité d'impureté adsorbée (mg ou mmole)

M : masse de l'adsorbant (g)

X/M : quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant

La linéarisation de cette équation donne :

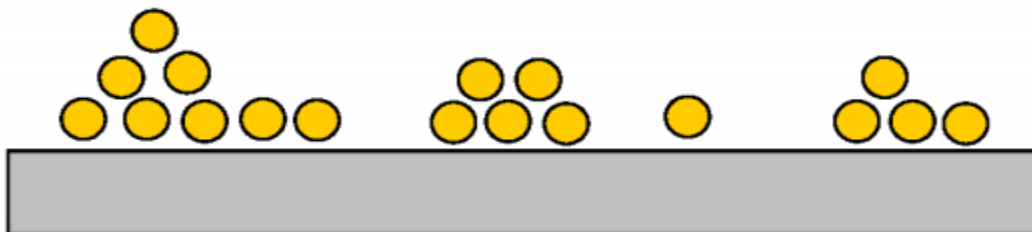
$$\text{Log } X/M = \log (KC_e^{1/n}) = \log K + 1/n \log C_e \quad \text{Equation I-5}$$

C'est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K$ . Des valeurs élevées de  $K$  et  $1/n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté.

Les paramètres  $K$  et  $1/n$  spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux.

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression.

En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches.



**Figure I-1 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich**

### 1-8- Les paramètres influençant l'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...).

### 2- LES COLORANTS :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

**2-1- Classification des colorants :**

Les colorants sont classés soit à partir de leur composition chimique (classification chimique), soit à partir des méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [21,22]. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [23] :

**2-1-1- Classification chimique :**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue 20 à 30 différents groupes de colorants et nous allons citer ici les groupes les plus répandus.

**a) Colorant azoïque**

Les liaisons azoïques sont un exemple de groupes chromophores; ils font intervenir la liaison azo ( $N=N$ ). Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules: monoazoïques, bisazoïques et polyazoïques (3 et plus).

**b) Colorant anthraquinonique**

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles  $> C = O$ . En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH.

Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [24].

**c) Colorant indigoïde**

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo.

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [24].

**d) Colorant phtalocyanine**

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [24].

**2-1-2- Classification tinctoriale :**

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, métallifères, colorants au soufre, etc.)

**a) Colorant à mordant**

Ce sont des colorants dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec des ions métalliques (Al, Fe, Co et plus souvent le chrome) qui sont fixés préalablement sur la fibre textile.

**b) Colorant acide ou anionique**

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

**c) Colorant direct**

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres.

**d) Colorants basiques ou cationiques**

Alors que les colorants acides, à mordant et directs sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que certains nylons et polyesters. Ils peuvent être utilisés sur le coton en présence d'un mordant. Les performances de solidité sur les fibres acryliques sont excellentes.

Les colorants basiques sont des dérivés mono- ou diazoïques ainsi que des dérivés azino.

**e) Colorant réactif**

Les colorants réactifs sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est le responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant-fibre. Il existe plusieurs types de groupes réactifs; les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone.

**f) Colorants métallifères**

Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Parmi les colorants métallifères, les colorants à complexes métallifères conviennent également pour les fibres polyamides.

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères.

**g) Colorant de cuve**

Les colorants de cuve sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin. Ils sont ensuite oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine et restent ainsi fixés sur la fibre.

**h) Pigments**

Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires (liants), comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support.

Les pigments sont utilisés dans les encres et les peintures. Les peintures contiennent 2 composants de base : le pigment et le liant.

Le liant est dissous dans un solvant ce qui rend la peinture plus liquide. Après application de la peinture, le solvant s'évapore et le liant s'oxyde et se polymérise en un film protecteur qui se fixe au support tout en englobant les pigments.

Le colorant que nous avons choisi pour cette étude est le bleu de méthylène.

**2-2- Bleu de méthylène**

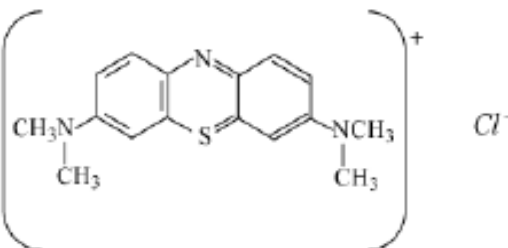
Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute :  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C).

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.

Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Le tableau suivant regroupe les différentes caractéristiques du bleu de méthylène.

**Tableau I-1: Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.**

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Structure	
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
$\lambda$ max	664 nm
pH	5,9
Pureté(%) $\geq$ 85	$\geq$ 85
Point de fusion ( $^{\circ}$ C)	180
pKa	3,8

### 2-3- Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

#### a) Physiques et physico-chimiques :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration.

#### b) Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

#### c) Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

**3- LES HYDROGELS:**

Les hydrogels, qui constituent une catégorie à part entière des matériaux macromoléculaires, ont fait l'objet d'un grand nombre d'études scientifiques au cours de ces 20 dernières années. En effet, ils sont à la base d'un large spectre d'applications dans de nombreux domaines technologiques, du fait de leurs propriétés « réservoirs » et de leur fonction barrière.

Les hydrogels interviennent par exemple dans le cadre des techniques séparatives telles que l'électrophorèse ou la chromatographie d'exclusion stérique en tant que « tamis moléculaires ». Ils sont également très utilisés dans le domaine des superabsorbants (couches, isolants pour câbles électriques et constructions).

Les applications biomédicales des hydrogels reçoivent une attention toute particulière (lentilles de contact, culture cellulaire, systèmes à libération contrôlée de médicaments, tissus biomimétiques...).

Actuellement, ils sont utilisés comme des dépolluants (adsorption spécifique de métaux lourds ou de molécules organiques).

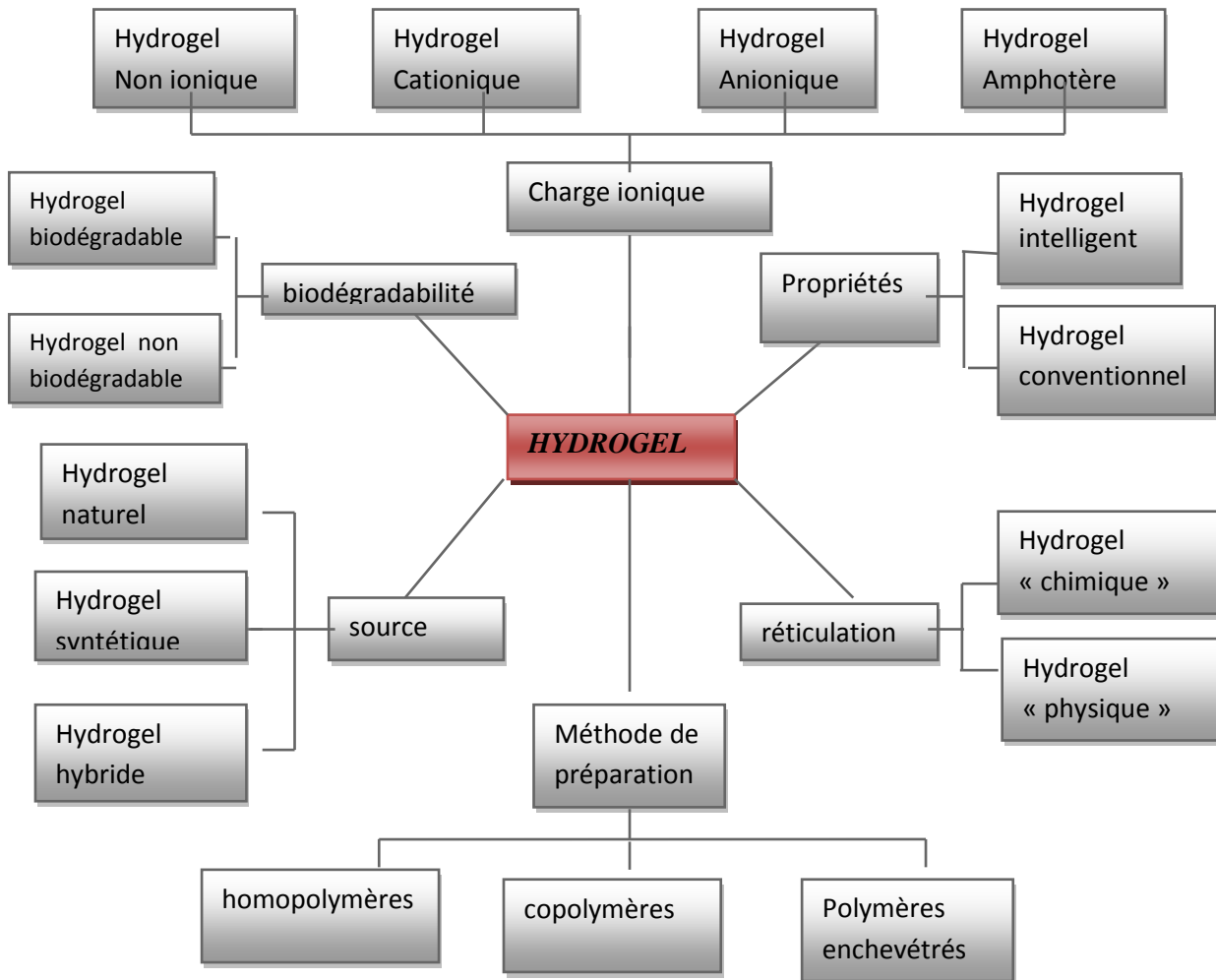
**Qu'est-ce qu'un hydrogel ?**

Un gel est formé de deux milieux dispersés l'un dans l'autre : le premier milieu est dit « solide » et est constitué de longues molécules connectées entre elles par des points de réticulation, afin de former un réseau tridimensionnel (3D). Le second, au contraire, est un milieu liquide appelé « solvant » et est constitué de molécules indépendantes.

Les hydrogels peuvent parfois contenir jusqu'à 99% d'eau dans leur forme finale. Les produits obtenus possèdent un haut degré de flexibilité comparable aux tissus vivants. Leur classification se fait selon différents critères (Figure I-2) :

- ✓ La source du polymère : hydrogel naturel ou synthétique.
- ✓ La nature de la réticulation : hydrogel chimique ou physique.
- ✓ La nature du réseau polymérique : réseau homopolymérique ou copolymérique, réseau de polymères enchevêtrés.
- ✓ La charge de l'hydrogel.
- ✓ Leur durée de vie dans l'organisme : hydrogel dégradable ou non-dégradable.
- ✓ Les propriétés physiques : hydrogel conventionnel ou "intelligent".





**Figure I-2 : classification des hydrogels [25].**

Selon la nature de la gélification, on distingue deux familles de gels : les gels chimiques et les gels réversibles. Pour les gels chimiques, les points de réticulation sont formés par réaction chimique pour constituer le milieu « solide ». Celui-ci ne peut être dissous que par dégradation. Tandis que, pour les gels réversibles, les longues molécules sont reliées entre elles en certains points par des liaisons faibles. Ces liaisons peuvent être des microcristaux (chlorure de polyvinyle), des hélices (gélatine), des liaisons hydrogènes (alcool de polyvinyle). Pour liquéfier les gels réversibles, il suffit de modifier les conditions physiques (par exemple la température, le pH) ou de les soumettre à une agitation mécanique. Le gel se reforme lorsqu'on le replace dans les conditions physiques initiales.

### 3-1- Propriétés notables des hydrogels

Les hydrogels utilisés comme biomatériaux dans les biotechnologies nécessitent certaines propriétés physico-chimiques que l'on doit pouvoir caractériser et contrôler. Deux caractéristiques importantes sont la biocompatibilité [26] et les propriétés mécaniques [27]. La perméabilité dans les hydrogels est également un paramètre nécessaire à étudier aux vues

des applications potentielles d'encapsulation et de relargage [28]. Enfin, certains hydrogels dits "intelligents" voient leurs caractéristiques modifiées en réponse à un stimulus extérieur [25].

### **3-1-1- Dégradabilité :**

La dégradation du gel peut être contrôlée par des méthodes physiques et/ou chimiques ; il est possible de jouer sur la masse molaire des polymères ou leur composition pour contrôler la cinétique de dégradation in vivo. Par exemple, en irradiant un alginat de haute masse molaire, on peut couper sélectivement certains types de liaisons, et ainsi former un gel qui se dégrade plus rapidement. L'utilisation d'enzymes est un exemple de méthode biologique permettant la dégradation des hydrogels [26].

### **3-1-2- Propriétés mécaniques :**

Les propriétés mécaniques d'un hydrogel sont très importantes pour le choix du matériau à utiliser au regard d'une application spécifique : les propriétés attendues ne sont pas les mêmes en ingénierie tissulaire ou pour des lentilles de contact (gel mou), pour un épaississant en agroalimentaire (gel très mou), ou encore dans la fabrication de microbilles absorbant l'humidité (gel dur). Pour mieux comprendre le comportement mécanique des hydrogels, on utilise les théories d'élasticité et viscoélasticité basées sur la réponse temporelle du gel soumis à une contrainte. On peut distinguer les gels mous, comme les élastomères, qui sont viscoélastiques et possèdent un faible module d'Young. Ils possèdent une contrainte seuil de plasticité à partir de laquelle la déformation est irréversible : c'est le régime de viscoplasticité. Les gels plus rigides possèdent des modules d'Young supérieurs : ils sont moins déformables et peuvent casser lorsque la contrainte dépasse une contrainte seuil de rupture.

La rigidité d'un polymère réticulé provient essentiellement de la densité de réticulation et de l'énergie des liaisons. On peut par exemple, lorsqu'un hydrogel n'est pas homopolymérique, améliorer la rigidité finale du matériau en augmentant la proportion de monomères plus "solides" et en augmentant ainsi la raideur du squelette de polymères (en remplaçant par exemple des acrylates par des méthacrylates). On peut également augmenter la densité de réticulation d'un gel en augmentant la quantité d'agent réticulant ou la concentration en polymère [27].

Les conditions de formation de l'hydrogel telles que le temps de réaction, la température, la quantité et le type de solvant influent sur la structure finale du gel et peuvent également affecter les propriétés mécaniques du gel. Par exemple, lorsque le temps de réaction avec l'agent réticulant est court, la densité de points de réticulation sera faible et le

gel sera moins rigide. Enfin, le degré de gonflement d'un réseau d'hydrogel est intimement lié à sa résistance mécanique : plus il est gonflé d'eau, plus la densité de réticulation est faible [27].

### 3-1-3- Porosité :

La porosité du gel (taille des pores du réseau) et les paramètres qui affectent la diffusion d'un soluté dans le gel sont donc des caractéristiques importantes à déterminer. Il existe différents modèles mathématiques qui modélisent les phénomènes de transports dans un gel. La structure du réseau (taille des pores), la composition du polymère, la nature et la taille des solutés sont autant de paramètres à prendre en compte dans le phénomène de diffusion.

Dans le cas de gels à larges pores (supérieurs à la taille des solutés) la diffusion est limitée par la tortuosité du réseau (figure I-3). Lorsque la taille des solutés est de l'ordre de la taille des pores de l'hydrogel, on peut déterminer leur coefficient de diffusion par diverses modélisations dont la forme générale est la suivante :

$$\frac{D_{gel}}{D_{eau}} = f(\alpha, \Phi, \xi) \quad \text{Equation I-6}$$

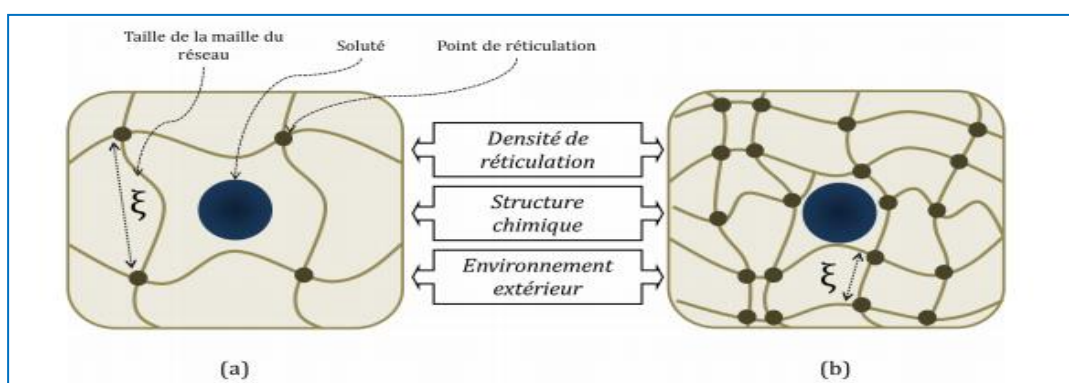
avec :  $D_{eau}$  (respectivement  $D_{gel}$ ) : le coefficient de diffusion du soluté dans l'eau pure (respectivement dans l'hydrogel),

$\alpha$  : la taille du soluté,

$\Phi$  : la fraction volumique en polymère dans le gel et

$\xi$  : la taille caractéristique de la maille du réseau de l'hydrogel [29].

En conclusion, il est nécessaire d'adapter la composition du polymère et la densité de réticulation à la taille et la composition du soluté présent dans l'hydrogel [30].

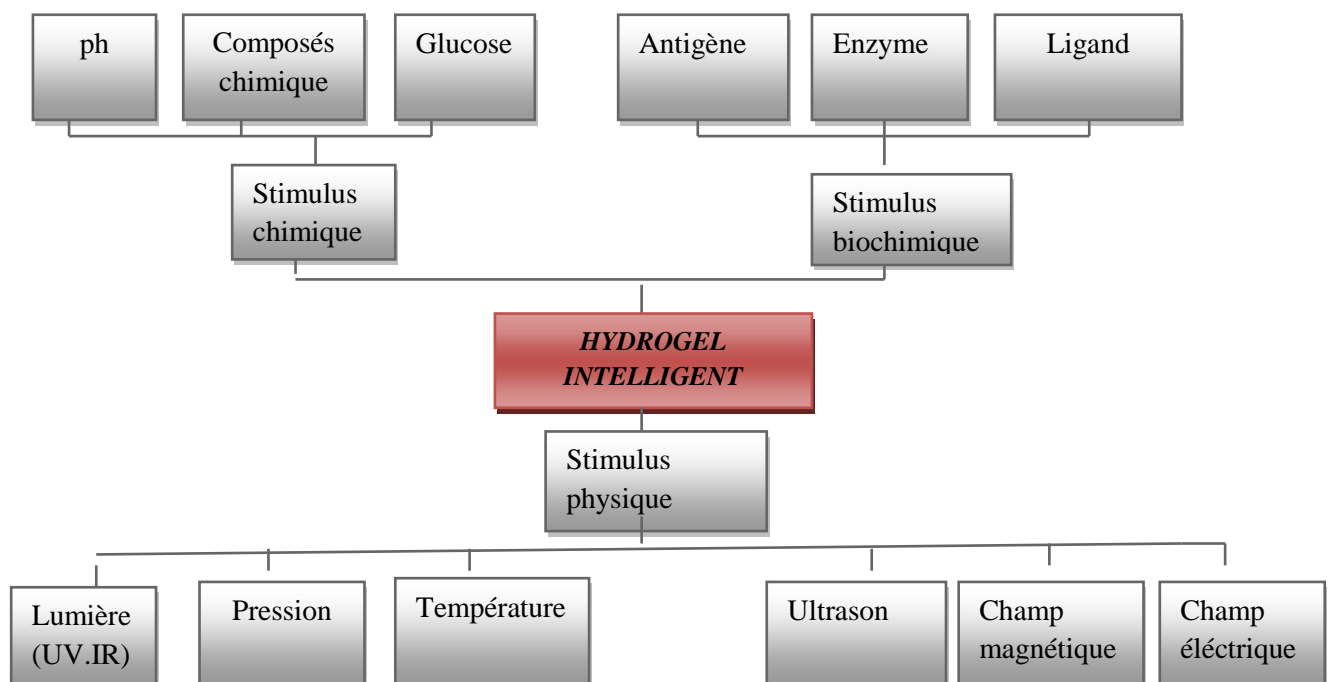


**Figure I-3 : Schéma d'un soluté dans un hydrogel : (a) La taille du soluté est petite par rapport à la maille du réseau, il peut diffuser librement. (b) Le soluté a une taille de l'ordre de la taille de maille du réseau, il est piégé par les polymères.**

La porosité du gel peut être "réglée" en jouant sur différents paramètres tels que la densité de réticulation, la structure chimique du polymère et l'environnement extérieur (pH, température, force ionique etc...).

### 3-2- Hydrogels intelligents :

Certains hydrogels peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ces hydrogels sont appelés hydrogels "intelligents". Ils peuvent être classés selon les différents types de stimuli (chimiques ou physiques) auxquels ils sont sensibles (Figure I-4) [25]



**Figure I-4 : classification des hydrogels «intelligents ».**

### CONCLUSION :

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve presque dans tous les domaines et surtout dans le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

Ces rejets colorés posent des problèmes esthétique mais également sanitaire, car un grand nombre de ces colorants sont toxiques et cancérigène et ont une tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et peuvent se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste de ces effluents. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Cette étude s'inscrit justement dans cette perspective.

**Références :**

- [1] Moursli A., Bengueddach A. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran du 09 au 10 Mars 2010 ; 155-164
- [2] Kadriavelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. *Bioresource Technology* 87 (1) (2003) 129-32.
- [3] Jain AK., Gupta VK., Bhatnagar A., Suhas. J. *Hazard. Mater.* 101(1) (2003) 31-42.
- [4] Dali-Youcef Z, Bouabdasselem H., Bettahar N. C. R. *Chimie.* 9 (2006) 1295–1300
- [5] Choy KKH., Mckay G., Porter JF. J. *Resour. Conserv. Recycl.* 27(1999) 57-71.
- [6] Faria PCC., Orfao JJM., Pereira MFR. *Water Res.*, 38 (8) (2004) 2043-2052.
- [7] Gomez V., Larrechi MS., Callao MP. *Chemosphere.*, 69 (7)(2007) 1151-1158.
- [8] John Kennedy L., Judith Vijaya J., Sekaran G., Kayalvizhi K. J. *Hazard. Mater.*, 149 (1) (2007), 134-143.
- [9] Kannan N., Sundaram MM. *Water Air Soil Pollut.* 138 (2002) 289-305.
- [10] Kacha S., Derriche Z., Elmaleh S. *Water Environ. Res.* 75(1) (2003) 15-20.
- [11] Yeh YRL., Thomas A. J. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 63(1) (1995) 48-55.
- [12] Israilides C.; Smith A.; Scanlon B.; Barnett C. "Pullulan from agro-industrial wastes" *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 1999, 116, 309-324.
- [13] Meljac L. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, décembre 2004.
- [14] Sun L-M., Meunier F. Adsorption. Aspects théoriques. *Technique de l'ingénieur*, J 2730.
- [15] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469–2479, 1999.
- [16] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Biores. Technolog.*, 97, 104-109, 2006.
- [17] Cavet, R., *Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole*, (2003).
- [18] Allen, S.J., Mckay, G., Khander, K. Y. H., *J. Chemical Technology and Biotechnol.* 45 (1989) 291.
- [19] Ho, Y.S., McKay, G., *Process. Biochem.* 34 (1999) 451.
- [8] Freundlich H. On adsorption in solution. *Z. Physik. Chem.* 57, 385-471, 1906.
- [20] Entezari M.H., Ghows N., Chamsaz M, Combination of ultrasound and discarded tire rubber: removal of Cr(III) from aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A* 109, 4638–4642. 2005.

- [21] Li Z., Li X., Xi H., Hua B., Effects of ultrasound on adsorption equilibrium of phenol on polymeric adsorption resin. *Chemical Engineering Journal* 86, 375-379, 2002.
- [22] Li X., Li Z., Xi H., Effects of ultrasound on adsorption equilibrium of phenol on NKA II resin. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* 15 (4), 363-367, 2001.
- [23] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse Master de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [24] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988
- [25] Patel and Mequanint, 2011 Patel, A. and Mequanint, K. (2011). Hydrogels Biomaterials. In Reza Fazel, P., editor, *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, chapter 14. Intech edition.
- [26] Augst, A. D., Kong, H. J., and Mooney, D. J. (2006). Alginate hydrogels as biomaterials. *Macromolecular Bioscience*, 6(8) :623–633.
- [27] Anseth, K. S., Bowman, C. N., and Brannon-Peppas, L. (1996). Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, 17(17) :1647–1657.
- [28] Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1):3–12.
- [29] Peppas, N. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1) :27–46.
- [30] Lin, C.C. and Metters, A. T. (2006). Hydrogels in controlled release formulations : network design and mathematical modeling. *Advanced drug delivery reviews*, 58(12-13) :1379–408.



***CHAPITRE II***

***PARTIE  
EXPERIMENTAL***



## INTRODUCTION

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement des colorants présents dans les effluents industriels. Parmi toutes les méthodes employées, l'adsorption s'est avérée la meilleure technique de traitement des effluents industriels en raison du coût initial, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement employé mais son utilisation est limitée en raison de son coût élevé.

De ce fait, l'utilisation de sorbants peu coûteux pour éliminer les colorants des eaux peut constituer un procédé alternatif aux méthodes classiques. Nous nous sommes proposé de nous orienter vers un procédé à faible coût utilisant comme matériau biosorbants à base de polymère naturel.

La connaissance de la cinétique de sorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un sorbant au cours d'une opération industrielle et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un sorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Aussi, l'étude des équilibres de sorption permet d'apprécier les capacités des gels à sorber le bleu de méthylène, paramètres indispensables pour la conception et la valorisation d'un sorbeur.

Cette partie du mémoire est consacrée à l'étude et la modélisation des cinétiques et des équilibres isothermes de l'adsorption du BM par le gel utilisé. En effet, les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse du matériau sorbant, le pH de la solution, l'agitation et la salinité du milieu sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène sont examinés. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacités de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du bleu de méthylène par le matériau biosorbant.

### *1-Cinétique d'adsorption*

#### *1-1Présentation du matériau étudié*

##### **1-1-1Présentation de colorant : bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans la teinture du

coton, du bois et du papier , il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté.

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Le tableau résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

### 1-2 Méthodes d'analyse

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en régime statique à différentes conditions expérimentales.

Les essais de cinétique ont été réalisés en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 100 mL de solution pure du colorant bleu de méthylène a une concentration donnée selon le cas, sous une agitation constante de 500 rpm, à 25 °C.

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane à porosité de 0.45µm. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (JENWAY 7305). La longueur d'onde de maximum d'absorption du BM est 664 nm. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Équation II.1}$$

Avec, Q : la capacité d'adsorption (mg/g),

$C_0$  : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L),

$C_e$  : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L),

V : le volume de la solution (l)

m : la masse de l'adsorbant (g).

La concentration en colorant résiduel dans le mélange de réaction a été calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage représenté dans la figure suivante.

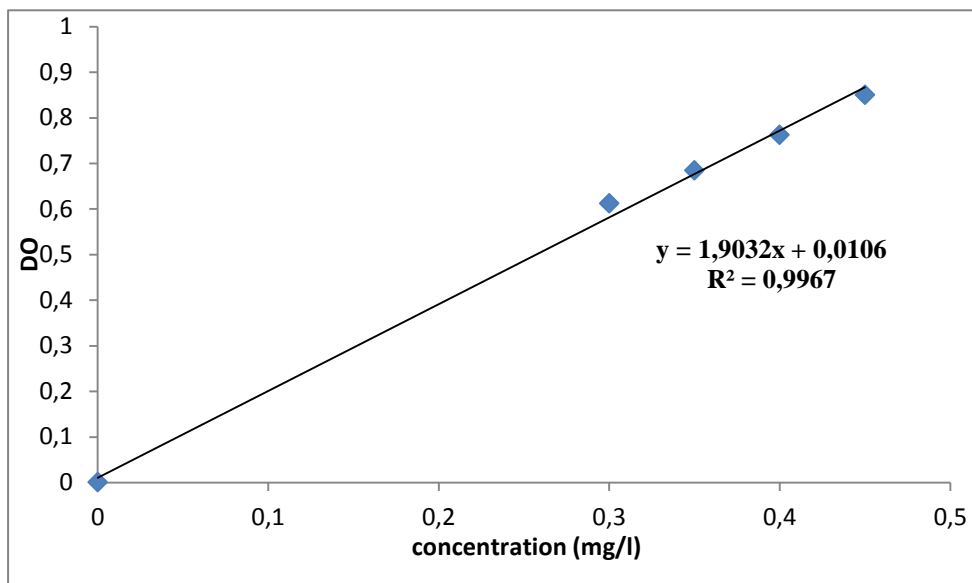


Figure II-1: Courbe d'étalonnage de BM aux maximums d'absorption (pH=6.7)

### 1-1- Dispositif Expérimental :

L'étude de l'adsorption du BM sur le gel, ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique en utilisant le dispositif montré sur la figure II-2. Ce montage comprend un bain thermostaté dans lequel on plonge des erlens contenant les mélanges réactionnels (solution colorée et l'adsorbant). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements à intervalles de temps sont effectués pour déterminer la concentration résiduelle en colorant. Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbât, en évitant toute décantation de l'adsorbant. La température est maintenue constante grâce à un thermostat.

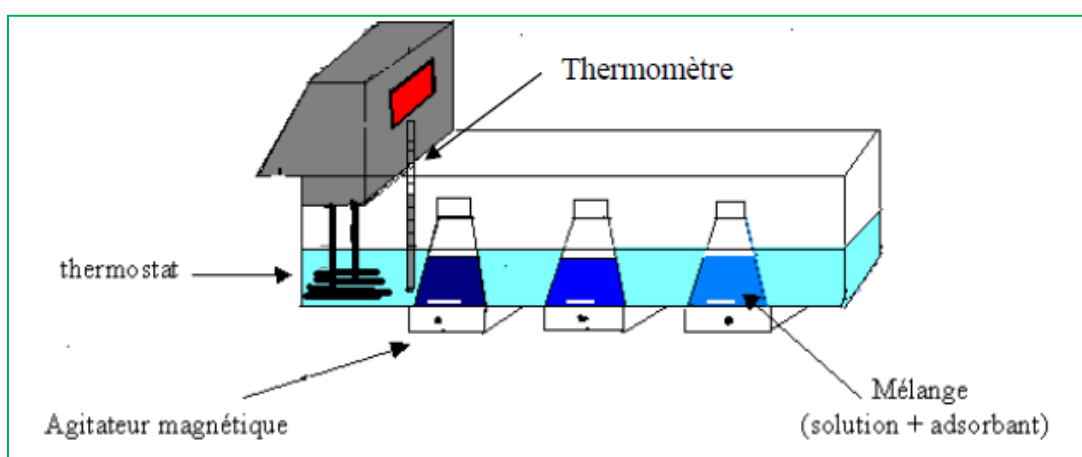


Figure II-2 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

## 1-2- Etude de l'élimination du bleu du méthylène par Adsorption sur un gel a base du pullulane :

### 1-3-1- Etude de l'établissement de l'équilibre :

L'étude de l'adsorption du bleu de méthyle sur le gel, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

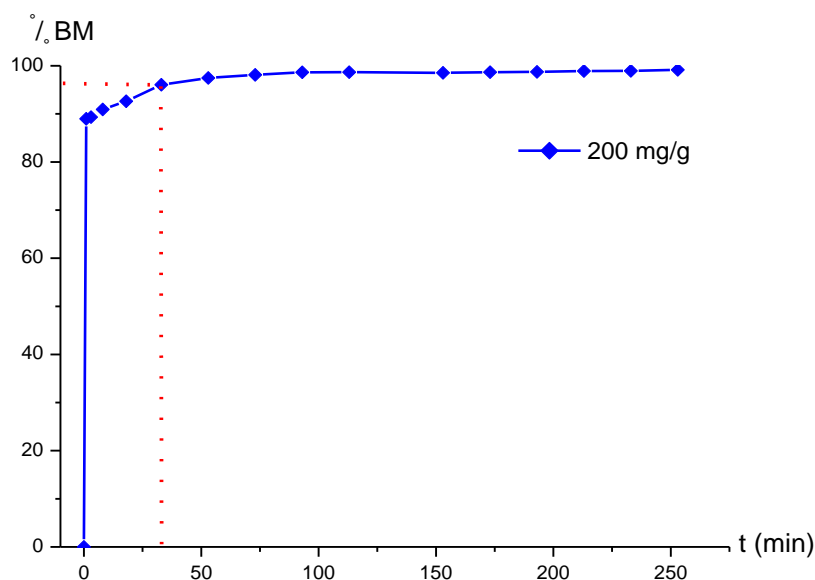
Ainsi la détermination du temps d'équilibre, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches.

Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du BM sur l'hydrogel, nous avons suivi, au cours du temps et à une température de 25°C, la variation du pourcentage d'élimination du BM. Une quantité de 0,05 g du gel a été mise en contact avec 100 mL d'une solution du BM à une concentration initiale de 200 mg/L. Le mélange est mis sous agitation dans un bain thermostaté. Le pourcentage du BM éliminé par adsorption est calculé à partir de l'équation suivante (II-2)

$$\% \text{ BM}_{\text{éliminé}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Équation II.2}$$

avec  $C_0$  et  $C_e$  sont les concentrations du BM avant et après équilibre, respectivement.

La courbe représentant la variation du pourcentage d'élimination du BM en fonction du temps est représentée dans la figure II-3.



**Figure II-3: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.**

La variation du pourcentage de l'élimination du BM en fonction du temps montre que

l'équilibre d'adsorption sur le gel est atteint au bout de trente minute et que le taux d'élimination est presque de 100 %. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps du contact de 60 min.

### 1-3-2- Paramètres affectant l'adsorption :

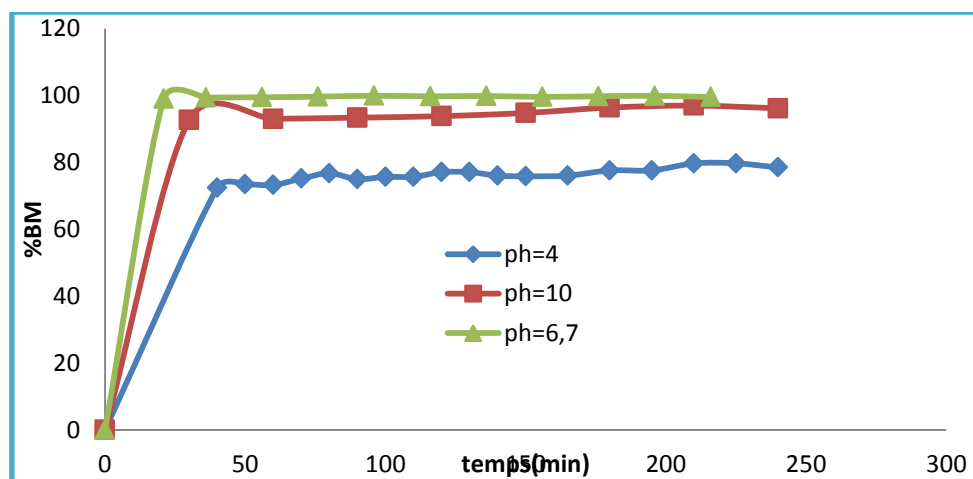
L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme, le pH, la concentration initiale du BM, la force ionique, l'agitation et la masse initiale de l'adsorbant.

#### 1-3-2-1- Influence du pH :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats organiques, Le potentiel de charges de surface des adsorbants, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation du bleu de méthylène) et le mécanisme d'interaction entre ce colorant et l'adsorbant utilisé changent selon le pH de la solution (1-2). Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier l'effet du pH sur l'adsorption du BM par le gel.

Nous avons considéré une concentration initiale de BM 300 mg/L et une quantité d'adsorbant de 0,05 g pour une solution de 100 mL et ce pour un domaine de pH variant de 4–10 tout en maintenant la température constante est égal à 25 °C, sous agitation 500 rpm. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

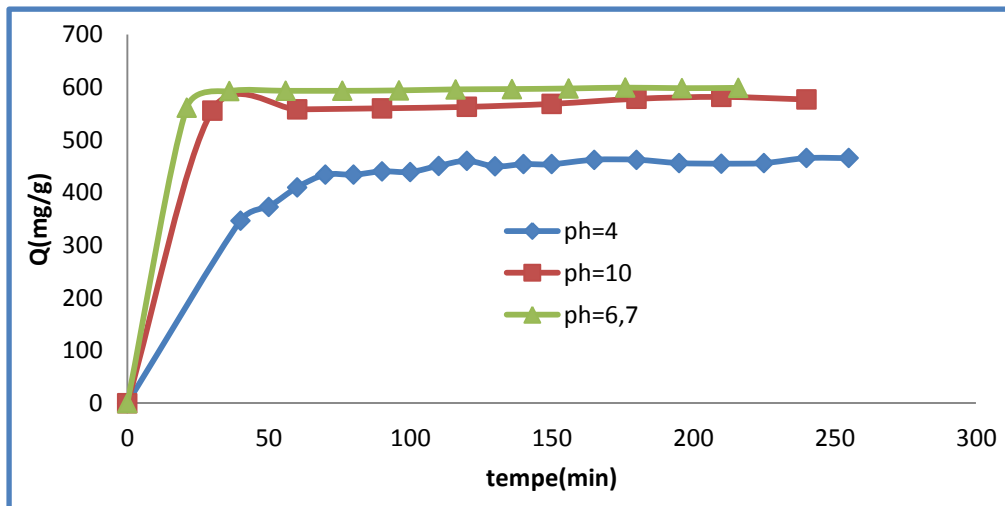
Les courbes représentant la variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps pour chaque pH est donnée par la figure II-5.



**Figure II-4: Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps pour chaque pH.**

Le résultat montre que lorsque le pH de la solution augmente de 4 à 10, le taux d'adsorption croît de 70 % jusqu' à 100%. L'augmentation du pH augmente la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. En effet les capacités d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 450 mg/g pour un pH=4 et 600 mg/g pour un pH=10 (figure II-5). Ces

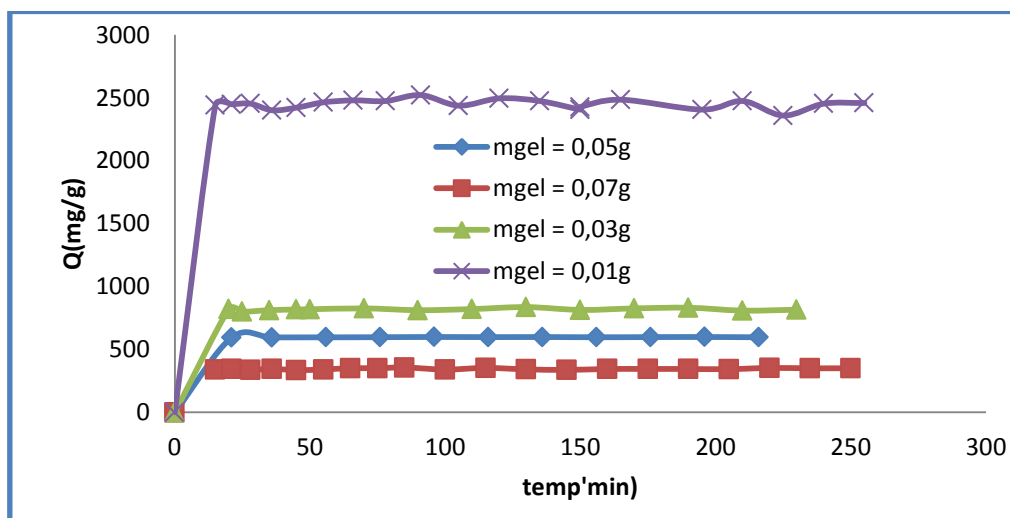
résultats peuvent être expliqués par la charge de la surface de l'adsorbant qui est chargée négativement à des pH basiques, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface de gel. Par contre, dans les conditions de pH acides, la surface du gel est chargée positivement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les cations de BM et la surface du sorbant. Par conséquent, la sorption à pH basiques est meilleure. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature (3-5).



**Figure II-5 : Variation de la capacité d'adsorption du BM en fonction du temps aux différents pH**

### 1-3-2-2- Effet de la masse de l'adsorbant :

L'effet de la masse du sorbant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel a été étudié en variant la masse du sorbant de 0,01 à 0,05 g. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 100 mL et 300 mg/L respectivement. Le Figure II-6 montre l'effet de la masse du sorbant sur la cinétique de sorption du colorant.

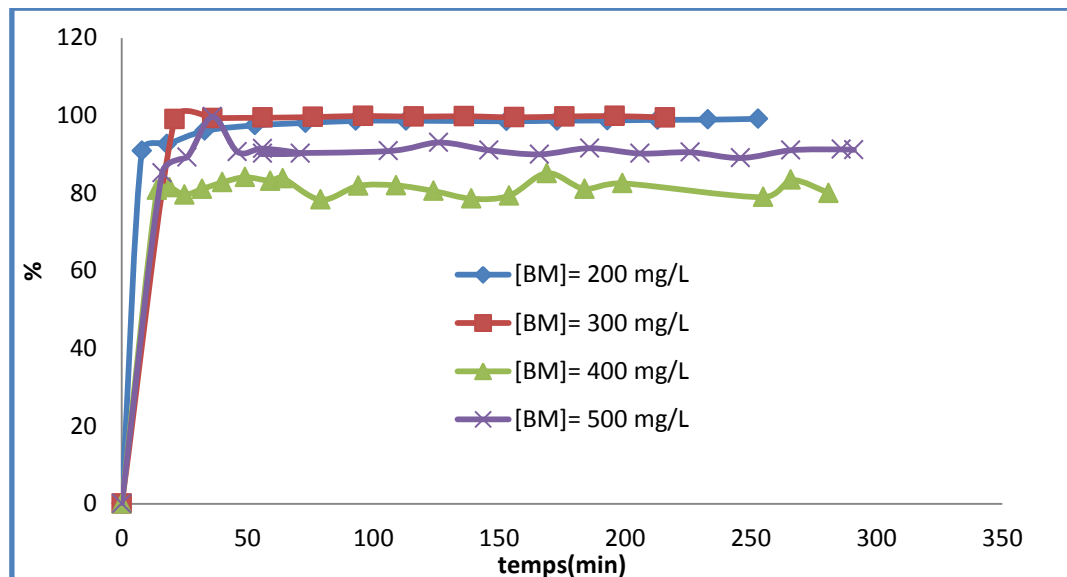


**Figure II-6: Evolution de la quantité du BM sorbée en fonction du temps pour différentes masses de sorbant.**

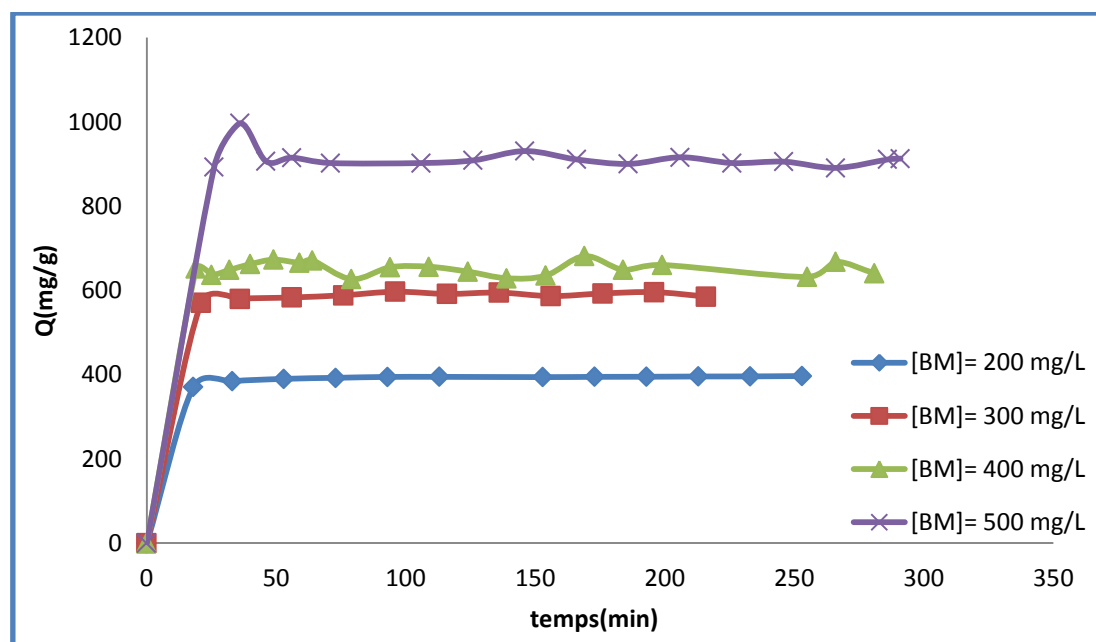
Cette figure révèle que : la diminution de la masse de gel entraîne une augmentation de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. Lorsque la masse du sorbant passe de 0,01 à 0,07 g, la capacité de sorption diminue de 2500 à 500 mg/g respectivement. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible et à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé. Des résultats similaires ont été montrés qu'une élévation de la masse de l'adsorbant fait diminuer la capacité d'adsorption du colorant (6).

### 1-3-2-3- L'influence de concentration initiale de BM :

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel a été étudié en variant la concentration initiale de 200 à 500 mg/L en présence de 0,05 g de biosorbant dans 100 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant qu'elle contient à une vitesse de 500 rpm et une température de 25 °C. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du BM par le gel est présentée sur les Figures C-II-8 et 9.



**Figure II-7: Evolution du pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.**



**Figure II-8 : Effet de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène.**

D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'une augmentation de la concentration de 200 à 500 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 400 à 900 mg/g et une diminution du pourcentage d'élimination de 100 à 80 % respectivement. En effet l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant utilisé. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, il s'adsorbe uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court[7] et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules de l'adsorbant que par conséquent la rétention devient plus importante[8, 9].

#### **1-3-2-4- Influence de la force ionique (effet de sel) :**

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup des sels qui ont un effet sur l'adsorption des colorants donc il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique sur l'adsorption, Dans cette étude, on a pris le NaCl comme modèle pour étudier son influence sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le gel.

L'étude de l'effet de la salinité du milieu sur le rendement d'élimination du BM par le gel a été réalisée en présence de NaCl à différentes concentrations : 50, 100, 150 et 200 mg/L dans une solution du BM. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures II-9 et 10.



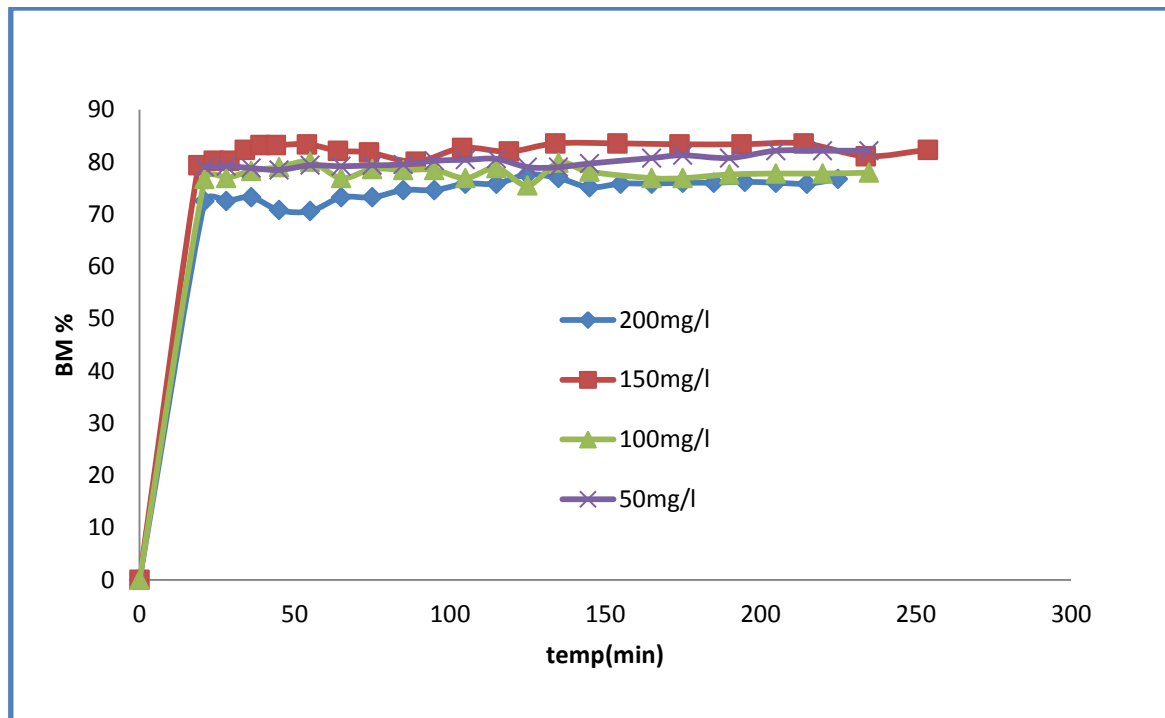


Figure II-9: Effet du sel sur l'élimination du BM.

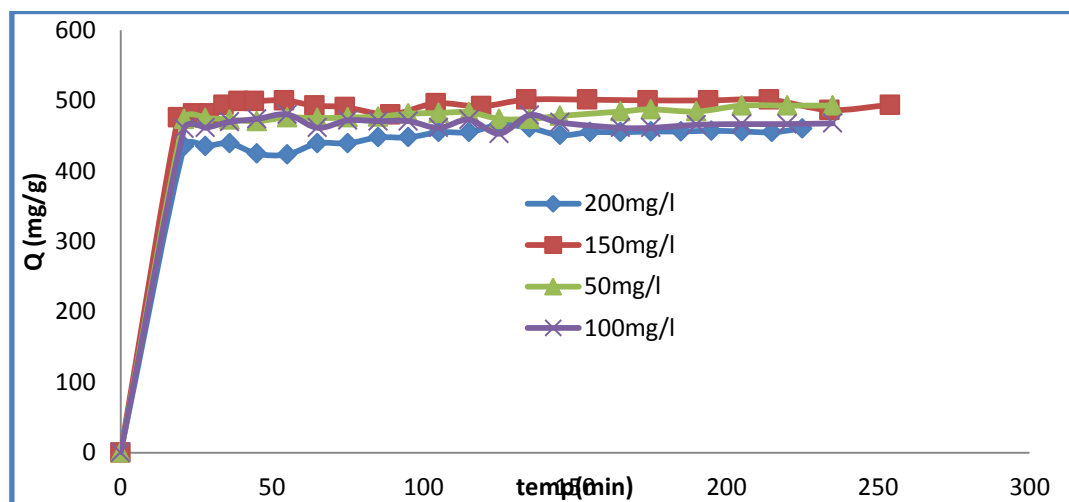


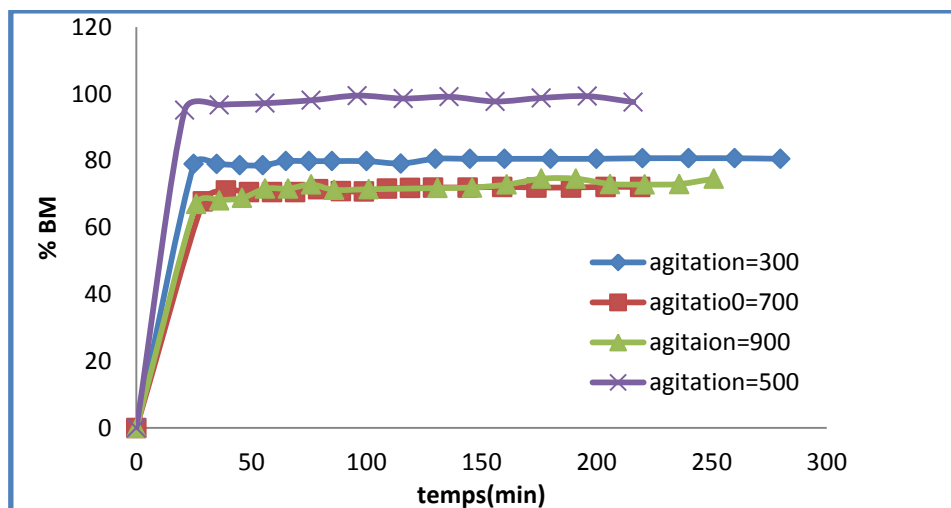
Figure II-10: Effet du sel sur la quantité d'adsorption du BM.

Les résultats présentés dans les figures ci-dessus ont montré que l'influence de NaCl est pratiquement insignifiante tant sur le pourcentage que sur la capacité maximale d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus avec le Bleu de Méthylène [10].

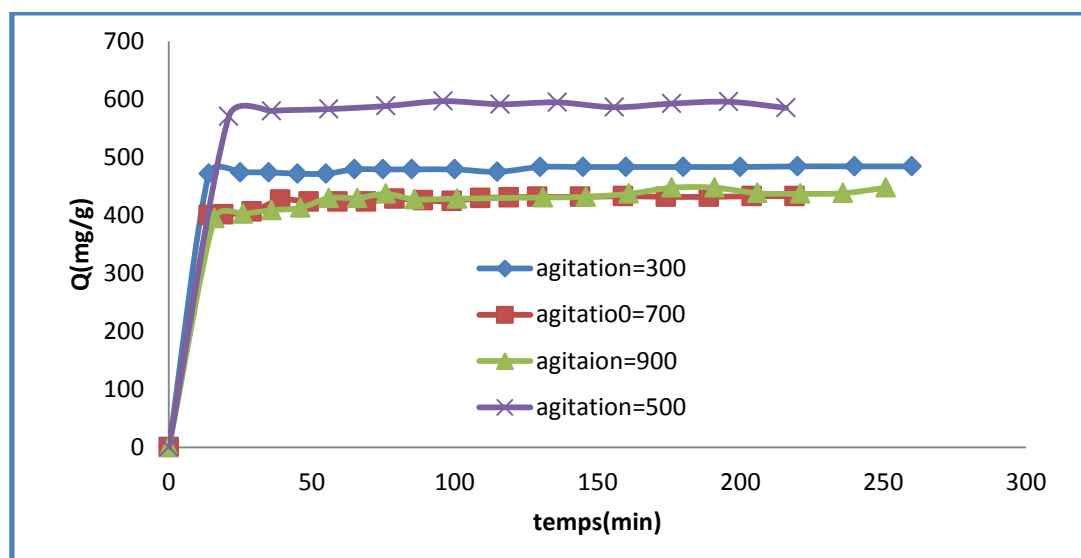
#### 1-3-2-5- Influence de la vitesse d'agitation.

Les expériences ont été réalisées comme précédemment, on mélange 0,05 g d'adsorbant avec des solutions du colorant (100 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 300 à 900 rpm, dans les conditions opératoires suivantes :

- concentrations égales à 300 mg/L,
- pH de la solution 6,7
- la température 25°C.



**Figure II-11: Effet de la vitesse d'agitation sur le pourcentage de l'élimination du BM.**



**Figure II-12: Effet de l'agitation sur la quantité d'adsorption du BM.**

Les résultats présentés sur les figures II-11 et 12, montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 500 rpm fait augmenter la capacité d'adsorption. Au-delà de 500 rpm la capacité d'adsorption diminue. Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les particules de gel et les molécules de colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

### 1-3-3- Modélisation des résultats de l'adsorption :

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur le gel pour le pseudo premier et second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des droites obtenues. Les figures II-13 et 14 représentent les courbes obtenus lors de l'application du pseudo-premier et pseudo-second ordre respectivement, tandis que le tableau II-1 regroupe les constantes de la vitesse, les capacités d'adsorption et les coefficients de corrélation des deux ordres.

- *Modèle cinétique du pseudo premier ordre* : est donné par l'expression de Lagergren .

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Equation I-2}$$

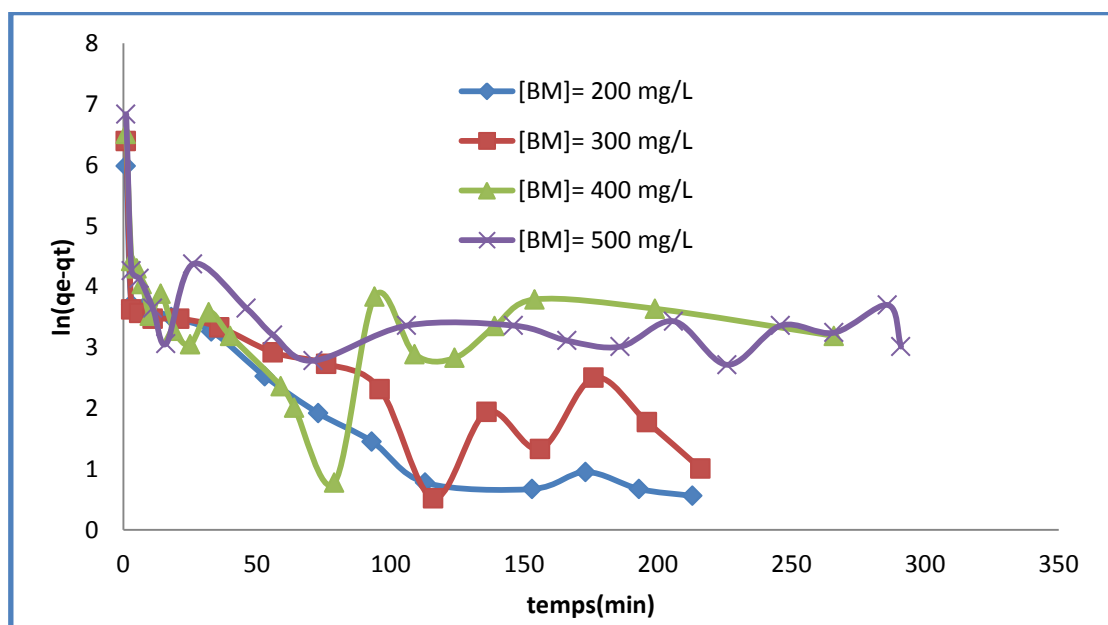


Figure II-13 : Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du premier ordre

- *Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre* : est donné par l'expression suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Equation I-3}$$

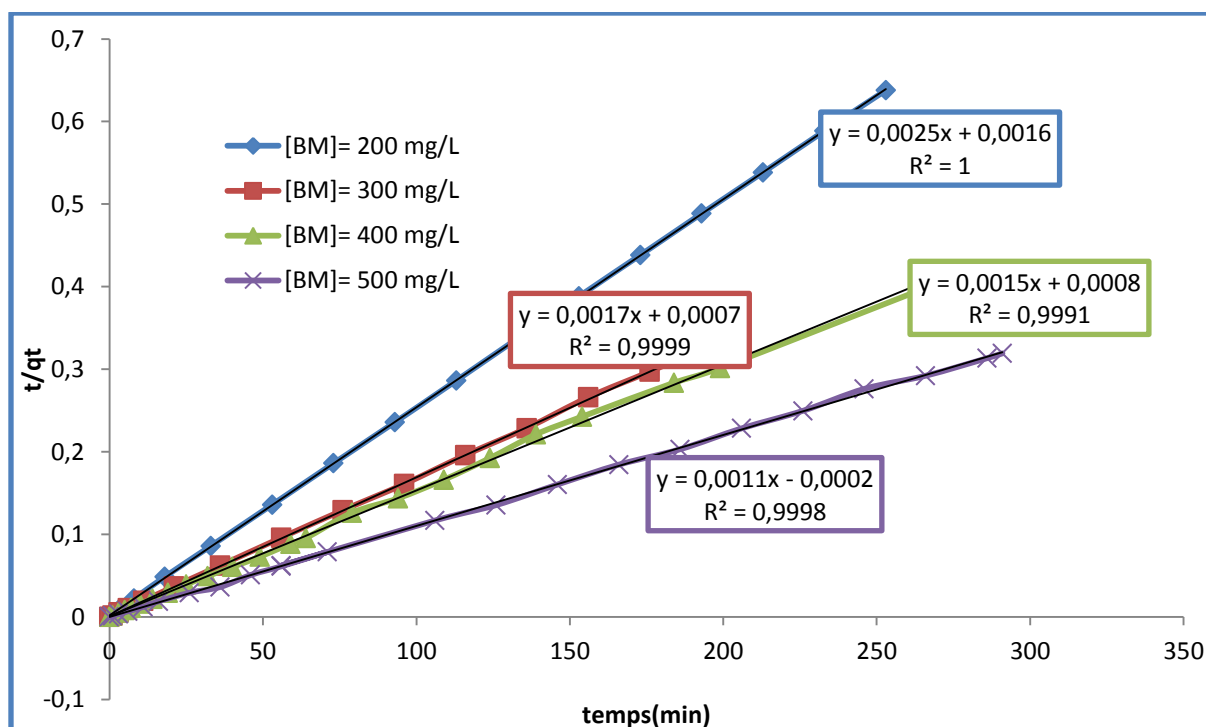


Figure II-14: Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du deuxième ordre.

Tableau II-1: Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation de pseudo-premier et pseudo-second ordre.

		200mg/l	300mg/l	400mg/l	500mg/l
<b>ORDREN°1</b>	<b>R</b>	0,6209	0,4528	0,085	0,2193
	<b>k<sub>2</sub> (g/mg min)</b>	0.021	0.0121	0.0059	0.0085
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g) (théorique)</b>	25.78	40.54	13.5	13.1
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g) (exp.)</b>	395	598.526	656.483	909.374
<b>ORDREN°2</b>	<b>R</b>	1	0,999	0,9988	0,9998
	<b>k<sub>2</sub> (g/mg min)</b>	0,004	0,0072	0,001	0,005
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g) (théorique)</b>	400	588,23	666	909,09
	<b>Q<sub>e</sub> (mg/g) (exp.)</b>	395	598.526	656.483	909.374

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant par le gel puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,99$ ). De même, et d'après les

valeurs de  $Q_e$  citées dans le tableau II-1, nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proche de celles déterminées expérimentalement.

#### 1-3-4- Etude des isothermes d'adsorption :

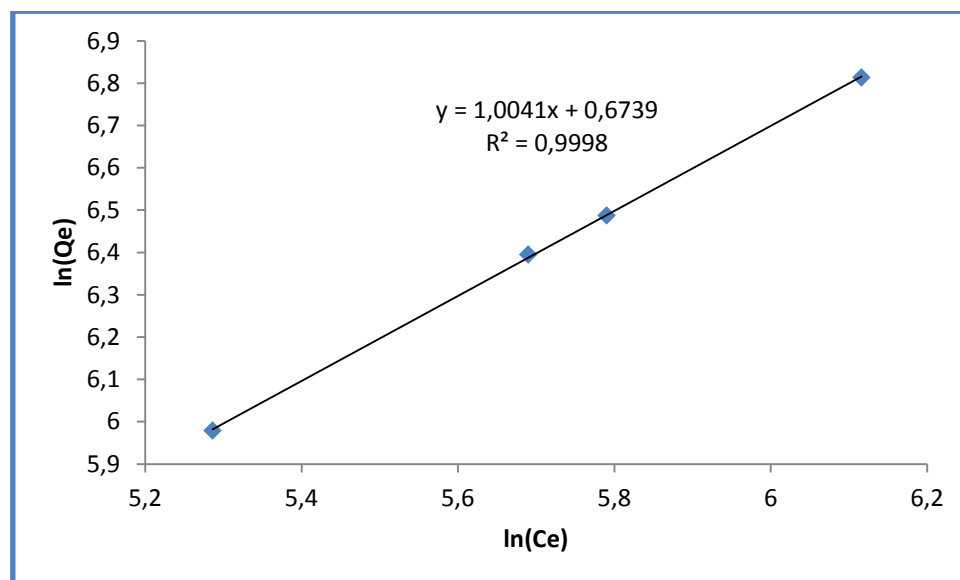
Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Le modèle de Freundlich est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire les données expérimentales, en raison de leur simplicité.

Le résultat traité selon le modèle de Freundlich (**Equation II-5**), nous a permis de calculer les paramètres d'adsorption [11].

Le modèle d'isotherme de Freundlich suppose une hétérogénéité de la surface d'adsorption avec des sites de différentes énergies d'adsorption, ainsi que la possibilité de formation de multicouches des molécules adsorbées [12].

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad \text{Equation II-3}$$

L'isotherme d'adsorption a été étudiée en agitant une masse de l'adsorbant 0.05 g dans des solutions colorées de différentes concentrations allant de 200 à 500 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant soixante minutes sous une agitation de 500rpm. Après analyse des échantillons et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, l'évolution de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure II-16



**Figure II-15 L'isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur le gel.**

La représentation linéaire des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption nous a permis de déterminer les valeurs des constantes de Freundlich ( $K_f$  et  $n_f$ ) calculées par régression linéaire (Tableau II-2).

Tableau II-2 : paramètres de FREUNDLICH

L'isotherme de FREUNDLICH		
$n_f$	$K_f$	$R^2$
1	1.00	0.9999

La valeur du paramètre d'intensité,  $1/n$ , indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque  $n=1$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogène et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Et lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

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

## CONCLUSION

Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du soluté, la masse du sorbant, l'agitation, le pH de la solution et la force ionique ont été examinés. L'augmentation de la concentration du colorant de 200 à 500 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 400 à 900 mg/g respectivement.

La diminution de la masse du gel entraîne une augmentation de la capacité de sorption par unité de masse de sorbant et une diminution de la concentration du colorant en solution, c'est-à-dire une meilleure élimination du polluant. La salinité du milieu n'a aucune influence sur l'élimination du colorant. L'effet du pH a été étudié pour des pH allant de 4 à 10. A pH 4, la sorption est faible du fait de la compétition des ions  $H^+$  avec les molécules de BM pour occuper les sites de sorption. La quantité sorbée augmente avec la hausse du pH de la solution. La quantité de BM sorbée passe de 400 à 600 mg/g lorsque le pH passe de 4 à 10 respectivement. Dans les solutions basiques, la surface de gel est chargée négativement, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les cations du BM et la surface du gel.

La modélisation de la cinétique de sorption du BM par la variation de la concentration initiale du colorant, montre que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

La détermination des isothermes de sorption du BM par le gel, réalisée en réacteur fermé et parfaitement agité. L'ajustement des résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption du BM obtenues par l'équation de Freundlich est plus adéquat que les autres isothermes.

**Références :**

- [1] Kumar Djamel Belaid et Smaïl Kacha, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 2, 2011, p. 131-144
- [2] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2) (2015) 397-406
- [3] Ncibi M.Ch., Mahjoub B.a.b., Seffen M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption, by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Materials B139*, 280–285, 2007.
- [4] Racemosa C.var. Sevilyay Cengiz C., Cavas L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed. *Bioresource Technology* 99, 2357–2363, 2008.
- [5] Hameed B.H. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 162, 344–350, 2009.
- [6] Samaneh Saber-Samandari & Hayrettin Ozan Gulcan & Saeed Saber-Samandari & Mustafa Gazi, *Water Air Soil Pollut* (2014) 225:2177
- [7] M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. 2003 « The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manag.* 69, 229–235 ».
- [8] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar. 2003 « Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121–124 ».
- [9] K. Kadirvelu, C. Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi. 2005 « Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, *Chemosphere* 60, 1009–1017 ».
- [10] - O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili, D. A. Rouag and A. Bouchoul, *Asian J. Chem.*, 18 (2006) 111.
- [11]. Meçabih, Z., Kacimi, S, Bouchikhi, B., *Revue des Sciences de l'Eau.* 19 (1) (2006) 23.
- [12]. Freundlich H.M.F., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, (1906) 385- 470.



A decorative border with floral motifs, including roses and acanthus leaves, framing the page.

***CONCLUSION  
GENERALE***

## **CONCLUSION GENERALE**

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment Physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel à base du pullulane dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle.

L'objectif principal de cette mémoire est l'étude de processus de la cinétique d'adsorption du colorant le bleu de méthylène a l'intérieur de gel à base de pullulane, Les tests d'adsorption ont servi à établir l'affinité de gel vis à vis du colorant (BM) pour optimiser son élimination.

Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale de colorant, l'effet de sel et l'agitation.

L'augmentation de la concentration du colorant, le pH du milieu et l'agitation entraînent une augmentation de la capacité de l'adsorption, sauf pour l'agitation, il y a une valeur limite c'est-à-dire au-delà de 500 rpm, une diminution de la capacité est observé. Par contre, l'augmentation de la masse du gel entraîne une diminution de la capacité d'adsorption du BM. En fin la salinité du milieu n'a aucune influence sur l'élimination du colorant.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption de ce colorant sur le gel est bien décrite par le modèle du second ordre. L'étude de l'isotherme montre que le model de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur le gel utilisé.

Les essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène (BM) qui est un colorant cationique, ils ont montrés que sa rétention est rapide et le gel utilisé est un biomatériau qu'à des capacités d'adsorption intéressantes qui peut être une alternative aux autres supports commerciaux.

# Résumé

---

## *Résumé*

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser l'adsorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), à partir de solutions aqueuses par le biomatériau, un gel à base de pullulane.

Les effets des paramètres opératoires sur l'adsorption du BM par le gel ont été étudiés et discutés. L'augmentation de la concentration initiale du BM entraîne un accroissement de la capacité d'adsorption. Par contre, la quantité adsorbée par unité de masse de gel diminue quand la dose de l'adsorbant augmente.

L'effet de sels n'a pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption de ce colorant. Les pH basiques se sont avérés les plus favorables à la sorption du BM. Concernant l'influence d'agitation, nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale (500 rpm), suffisante pour favoriser le contact entre les particules de gel et les molécules de colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption de colorant sur le gel est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption de système adsorbant/adsorbât étudié est décrite de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Freundlich.

**Mots clés :** Adsorption, colorant basique, le bleu de méthylène (BM), isotherme d'adsorption.

## *Abstract*

This work aims to study and model the adsorption of a basic dye, methylene blue (MB), from aqueous solutions by the biomaterial gel based pullulan.

The effects of operating parameters on the adsorption of BM by gel have been studied and discussed. Increasing the initial concentration of the BM results in an increase in the adsorption capacity. However, the amount adsorbed by gel mass unit decreases when the dose of the adsorbent increases.

The salt effect has not affected the ability and the adsorption kinetics of the dye. The basic pH have proved most favorable to sorption of BM. Regarding the stirring influence, we consider that there is a sufficient optimum stirring speed (500 rpm) to promote contact between the gel particles, the dye molecules which are not enough to not break the adsorption forces.

The overall results show that the kinetics of dye adsorption on the gel is well described by the model of the pseudo second-order. The isotherm of adsorption studied system adsorbent / adsorbate is described satisfactorily by the mathematical model of Freundlich.

**Key words:** Adsorption, basic dye, methylene blue (MB), adsorption isotherm.