



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المركز الجامعي أحمد الونشريسي بتسمسيلت

Centre Universitaire El Wancharissi de Tissemsilt

Institut des Sciences et Technologies

Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Spécialité : Ecologie et Environnement

Option: Protection des Ecosystèmes

Thème

Elimination d'un colorant cationique (le rouge GRL 180) dans une solution aqueuse par adsorption sur lichen modifier *pseudevriniafurfuracea* (L)

Présenté par :

M^{elle}. SAMET Sabrina

M^{elle}. SID AHMED Nassera

M^{me}. CHAYEB Yasmina

Devant les membres de jury :

Mr. MOUSSAOUI BaderDin MAA C.U. TissemsiltPresident

Mr. BOKHALOT Salah MAA C.U. TissemsiltExamineur

Mr. *GUEMOU Laid* MAA C.U. Tissemsilt Encadreur

Année universitaire: 2018-2019

Remerciement

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre **ALLAH**, pour l'aide ; le courage et la patience qu'il nous donne pour accomplir ce travail. Nous tenons à présenter nos sincères remerciements qui vont du cœur à son excellence
notre encadreur :*

***MR .GUEMOU LAID** pour son aide précieuse durant notre formation, ses conseils constructifs lors de l'élaboration de ce projet de fin d'études. Avec nos grands respects bien affectueusement. Nos remerciements les plus sincères vont à l'ensemble de nos enseignants qui
Ont contribué largement à notre formation et nous ont donné le gout de la recherche scientifique.*

*Nos vifs remerciements à l'ensemble du personnel de laboratoire de la Centre Universitaire De **Tissemsilt**.
Enfin nos remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.*

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon cher père

A ma chère mère

A mes frères

A ma sœur

*A toute ma famille **SAMET***

A tous mes enseignants

A tous mes amis

A tous les étudiants de ma promotion

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

SAMET SABRINA

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon cher père

A ma chère mère

A mes frères

A mes sœurs

*A toute ma famille***SID AHMED**

A tous mes enseignants

A tous mes amis

A tous les étudiants de ma promotion

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

SID AHMED NASSERA

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon cher père

A ma chère mère

A mes frères

A mes sœurs

*A toute ma famille **CHAYEB***

A tous mes enseignants

A tous mes amis

A tous les étudiants de ma promotion

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

CHAYEB YASMINA

Liste des abréviations

FEPS : Fondation de l'Eau Potable Sure

°C : Degré Celsius

MES :matières en suspension

Pb : plomb

Hg :mercure

Cd : cadmium

MO : micro-organismes

MI :matières inhibitrices

Ce : Concentration à l'équilibre (mg/g)

STEP : station traitement des eaux polluées

C₀: concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

Ce: concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/

B.E.T:Brunauer, Emmet et Teller

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface);

Ce: concentration à l'équilibre en (mg/l)

K_F et **n**: paramètres de Freundlich

Ph : potentiel hydrogène

Ci : Concentration initiale (mg/g)

Erm : L'erreur relative moyenne (%)

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

I°: intensité de lumière entré.

I : intensité de lumière sortant.

L : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C : concentration de la solution (mol/l)

K_d: Coefficient de distribution

K_F: Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

K_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2})

KL : Constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

k₁: Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

m : la masse (mg)

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

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

Qm : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

Qt : Quantité adsorbée à l'instant t(mg/g)

RL : Facteur de séparation sans dimension

R(S/L) : Le rapport solide- liquide

R² : le coefficient de détermination

V : volume (l)

ε: coefficient d'extinction molaire

MEB : microscopie électronique a balayage

IR :spectroscopie a dispersion d'energie de rayons X

BET :modèle de brunauerémette et taller méthode BET

EDX :Spectrscopie a dispersion d'énergie de rayon X

PF :*pseudevrniafurfuracea*

Liste des Figures

Figure N° 01 : Mécanisme de l'adsorption solides poreux.....	14
Figure N° 02 : présentation des étapes de travail.....	21
Figure N° 03 : Schéma de principe de spectrophotometre UV/Visible.....	23
Figure N° 04 : L'évolution de l'absorbance de GRL180 en fonction de la longueur d'onde.....	29
Figure N° 05 : Courbe d'étalonnage GRL180	30
Figure N° 06 : Influence du rapport R(S/L) sur l'adsorption de GRL Par les lichens à < 250µm.....	30
Figure N° 07 : Influence du rapport R(S/L) sur l'adsorption de GRL Par les lichens à < 250µm.....	31
Figure N° 08 : Effet de pH sur l'adsorption de ROUGE par les lichens à < 250µm....	32
Figure N° 09 : Effet de pH sur l'adsorption de ROUGE par les lichens à > 250µm...	32
Figure N° 10 : Effet du temps de contact sur la fixation du rouge GRL 180.....	33
Figure N° 11 : Application du modèle pseudo-premier ordre à l'adsorption du Rouge GRL 180 par les deux fractions.....	34
Figure N° 12 : Application du modèle de pseudo second ordre à l'adsorption du rouge GRL 180.	35
Figure N° 13 : Isothermes d'adsorption du rouge GRL 180 à 40°C et 50°C par la fraction inférieure à 250µm.....	36
Figure N° 14 : Isothermes d'adsorption du rouge GRL 180 à 40°C et 50°C par la fraction supérieure à 250µm.....	37
Figure N° 15 : l'adsorption sur un solide selon Freundlich	38
Figure N° 16 : l'adsorption sur un solide selon Langmuir.....	39

Liste des tableaux

Tableau N° 01 : caractéristiques physico-chimiques du Rouge GRL 180.....	10
Tableau N° 02 : distinction entre l'adsorption physique et chimique	14
Tableau N° 03 : Classification de <i>Pseudeverniafurfuracea</i>	17
Tableau N° 04 : présentation des constantes du modèle pseudo premier ordre.....	34
Tableau N° 05 : constantes cinétique du modèle pseudo second ordre	35
Tableau N° 06 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur le lichen <i>PF</i> pour la fraction inférieure à 250 μm	37
Tableau N° 07 : Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur le lichen <i>PF</i> pour la fraction supérieure à 250 μm	38

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

1ere partie: partie bibliographique

Chapitre I: pollution et colorant

I.1. la pollution	04
I.1 .1.Définition de la pollution	04
I.1 .2.La pollution des eaux	04
I.1 .3.Type de pollution des eaux	04
I.1 .3.a. Pollution physique	04
I.1 .3.b. Pollution mécanique	04
I.1 .3 c pollution thermique	04
I.1 .3.d. Pollution radioactive	05
I.1 .3.e. Pollution micro biologique	05
I.1 .3.f.Pollution organique	05
I.1 .3.g. Pollution chimique	06
I.1 .4.Les types de polluants	06
I.1 .4.a. polluants organiques	06
I.1 .4.b. Polluants inorganiques.....	06
I.1 .5.Les polluants présents dans l'eau.....	07
I.1 .5.a.Les sels minéraux.....	07
I.1 .5.b.Les acides et alcalis	07
I.1 .5.c.Les matières en suspension (MES).....	07
I.1 .5.e.Les matières organiques (MatO).....	07
I.1 .5.f.Les matières inhibitrices (MI)	07
I.1 .5.g.Les déchets solides divers.....	08
I.1 .5.h.Les détergents synthétiques.....	08
I.1 .5.i. Les matières colorantes.....	08
I.2. Les colorants.....	08
I.2. 1. Définition.....	08
I.2. 2. Origine de colorants.....	08
I.2. 2.1. Les colorants naturels.....	0809
I.2. 2.2. Colorants synthétiques.....	09
I.2. 2. 3 Les colorants réactifs.....	
I.2. 3. Classification des colorants.....	09
I.2. 3.1 La classification chimique.....	09

I.2.3.2. Classification selon la méthode d'application.....	10
I.2.3.2. a. Colorants réactifs.....	10
I.2.3.2.b. Les colorants acides ou anioniques.....	10
I.2.3.2. c.Colorants de cuve.....	10
I.2.3.2.d.Les colorants basiques ou cationiques.....	10
I.2.4. Application des Colorants.....	10
I.2.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	11
I.2.6. Toxicité des colorants.....	11
I.2.7. Le Rouge GRL 180	12

Chapitre II : Phénomènes d'adsorption

II.1 Définition de l'adsorption.....	16
II.1.1 Classification des phénomènes d'adsorption.....	16
II.1.1.1 Adsorption chimique ou chimisorption.....	16
II.1.1.2 Adsorption physique ou physisorption.....	16
II.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	17
II.2 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	18
II.5 Isothermes d'adsorption.....	19
II.6. Labiosorption.....	19
II.6.1. Définition.....	19
II.6.2. Biosorbants.....	19
II.6.3. Les lichens.....	19
II.6.3.1.Généralités sur les lichens.....	19
II.6.3.2. Définition.....	20
II.6.3.3.Rôle et usages des lichens.....	20
II.6.4. Classification de <i>pseudeverniafurfuracea</i>	21

2eme partie : partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

Objectif du travail.....	23
Date et lieu de travail.....	23
III.1. Matériels et méthodes..	23
III.1.Produits chimiques.....	23
III.3.2.Les dispositifs expérimentaux	23
III.3.3.Les étapes de travail.....	24
III.3.4.Préparation du biosorban.....	25
III.3.5.Méthodes instrumentales d'analyse.....	25
III.3.5.a. Mesure de Ph.....	25
III.3.5.b. Spectrophotométrie UV/Visible.....	25
III.3.6. Détermination la longueur d'onde maximale.....	26

III.3.7. Courbe d'étalonnage	26
III.3.8. Les paramètres influencent sur l'adsorption	26
III.3.8.a. Rapport Solide-Liquide.....	26
III.3.8. b. Effet du pH.....	27
III.3.8. c. Temps de contact.....	27
III.3.8. d. Effet de concentration initial du rouge GRL180 et de température.....	27
III.3.9. Modélisation des cinétiques.....	27
III.3.9.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	27
III.3.9.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre.....	28
III.4. Isothermes d'adsorption.....	28
III.4.1. Isotherme de Langmuir	29
III.4.2. Isotherme de Freundlich.....	29

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Détermination la longueur d'onde maximale	32
IV.2. Courbe d'étalonnage.....	32
IV.3. Rapport Solide-Liquide	33
IV.3.1. fraction inférieure à 250 µm	33
IV.3.2. fraction supérieure à 250 µm.....	33
IV.4. Effet du pH.....	34
IV.4.1. fraction inférieure à 250 µm.....	35
IV.4.2. Fraction supérieure à 25µm	35
IV.5. Effet du temps de contact.....	36
IV.6. Validation des modèles cinétiques	36
IV.6. 1.Modèle de pseudo premier ordre	37
IV.6. 2.Modèle du pseudo second ordre	37
IV.6. Isothermes d'adsorption.....	39
IV.6. 1.La fraction inférieure à 250 µm.....	39
IV.6. 2.La fraction supérieure à 250 µm.....	39
IV.7. Description des isothermes d'adsorption.....	40
IV.7. 1.La fraction inférieure à 250 µm.....	40
IV.7. 1.La fraction supérieure à 250 µm.....	41

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes

Introduction Générale

Introduction générale

Le problème de la pollution représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. celle-ci se définit comme une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives du milieu **(Ramade, 2008)**

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 **(Bennami et al., 2010. inHadjboussada et Zouaout, 2015)**

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation...etc. L'incapacité de ces procédés à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires. **(Saidi, 2013 in Chakeur et al, 2015).**

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants biorécalcitrants. La biosorption peut être considérée comme une alternative peu coûteuse aux différentes technologies existantes pour l'élimination des micropolluants. **(Netpradit, 2004 Chakeur et al, 2015)**

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail pour étudier l'élimination d'un colorant cationique le rouge GRL180 par adsorption sur un lichen brut (*Pseudeverniafurfuracea* L), ce colorant cationique utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie.

Notre mémoire a été structuré de la manière suivante :

- ❖ Une première partie bibliographie qui renferme deux chapitres
 - Un premier qui a été consacré pour la pollution et les colorants
 - Un deuxième chapitre aborde l'adsorption
- ❖ Une deuxième partie expérimentale qui contient aussi deux chapitres
 - Un premier chapitre consiste aux matériels et méthodes utilisés le long de notre travail
 - Un deuxième chapitre traite les résultats obtenus et sa discussion
- ❖ En fin nous terminerons par une conclusion générale avec des perspectives.

Première partie

Partie bibliographique

CHAPITRE I

Pollution et colorants

I. pollution et colorants

I.1. la pollution

I.1 .1.Définition de la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel pouvant affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, hydrique ou d'ordre biologique. Elle peut l'affecter aussi en altération le milieu physique et ses possibilités récréatives. **(Ramade, 1978 in Guerfi ,2012)**

I.1 .2.La pollution des eaux

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Notre eau est composée d'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et d'eau souterraine. **(Jeng , 2007 in Gaamoune,2010)**.

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle **(Nsikak, 2008 in Gaamoune,2010)**. La pollution de l'eau douce (par exemple par le biais de l'eutrophisation, l'acidification, et la pollution des eaux souterraines) est celle qui diminue sa pureté **(Park, 2007 in Gaamoune,2010)**.

I.1 .3.Type de pollution des eaux

On distingue plusieurs types de pollution, qui peuvent avoir une origine domestique, agricole ou industrielle.

I.1 .3.a. Pollution physique

C'est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), elle est d'origine domestique, essentiellement industrielle **(Mizi ,2006 inCHakeur et al, 2015)**. On peut la répartir en trois classes: mécanique, thermique et radioactive. **(Galaf et Ghannam, 2003 in Chakeur et al, 2015)**

I.1 .3.b. Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les ERI, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension MES.

I.1 .3.c. Pollution thermique

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries..); ont une température de l'ordre de (70 à 80) °C. Elle diminue jusqu' à (40 à 45) °C lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène. En outre tout changement de température cause des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques. **(Mizi ,2006 in Chakeur et al,2015)**. Un abaissement important

de température ralentit la plupart des réactions chimiques vitales voire les arrêter. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces, mais également favoriser le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique. (**Gaid, 1984 in Chakeur et al, 2015**).

I.1 .3.d. Pollution radioactive

C'est celle occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements (**Mizi ,2006 in Chakeur et al, 2015**).

I.1 .3.e. Pollution micro biologique

Introduit dans l'eau des micro-organismes, dont certains sont des germes pathogènes (virus, bactéries).

Les eaux d'égouts contiennent une multitude d'organismes vivant apportés par les excréments d'origine humaine ou animale .La nature de la population bactérienne est très variée et il n'est pas possible d'en faire ici, un inventaire complet. Notons toutefois la présence importante de Staphylocoques, Streptocoques, Salmonelles ; Escherichiacoli, Klebsiellascloaca, Shigeles et autres.

Le rôle de ces bactéries comme témoin de pollution est connu depuis longtemps et différents rapports ont été établis entre la contamination des eaux, la présence des bactéries et les maladies déclarées chez les individus présents dans le voisinage immédiat de la zone de rejets.

Il est vrai que c'est dans l'appareil digestif que naissent les premières réactions et le développement des parasitoses digestifs dont on distingue deux grandes familles principales, les Protozoaires et les Métazoaires

Il existe par ailleurs de nombreuses autres bactéries comme celles responsables d'abécies (Flavobacterium, Chromobacterium, serattia.) et également une autre catégorie de bactéries constituée par les mycobactéries responsable de tuberculose. (**Gaid, 1984 in Chakeur et al, 2015**).

I.1 .3.f. Pollution organique

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...). Ils provoquent une consommation d'oxygène dissous de ces eaux, entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement (dépôts de matières organiques au fond des rivières) de fermentation anaérobie (putréfaction) génératrices de nuisances olfactives.

I.1 .3.g. Pollution chimique

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories : Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...), Organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, phénol, les colorant...)

I.1 .4.Les types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville.

Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures). (Koller, 2004 *in* Khalfaoui, 2012)

I.1 .4.a. polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer.

Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris. (Koller, 2004 *in* Khalfaoui, 2012)

I.1 .4.b. Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités

industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement. (L'ocde ,2001 *in*Khalfaoui, 2012)

I.1.5.Les polluants présents dans l'eau

I.1 .5.a.Les sels minéraux

Représentent, à la fois par les masses mises en causes et par leurs effets biologiques, des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante (koller, 2004*in*Hadjboussada et Zouaout,2015)

I.1 .5.b.Les acides et alcalis

Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation) mais aussi pour la vie aquatique. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants car, dans le cas de certains coagulants, ils gênent la formation du floc (koller, 2004*in*Hadjboussada et Zouaout, 2015)

I.1 .5.c.Les matières en suspension (MES)

Désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent (koller, 2004*in*Hadjboussada etZouaout, 2015)

I.1 .5.e.Les matières organiques (MatO)

Sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires.

A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix des micro-organismes (MO) de l'eau et provoquent leur prolifération. Les MO se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique (koller, 2004*in*hadjboussada etZouaout, 2015)

I.1 .5.f.Les matières inhibitrices (MI)

On y trouve des métaux ou metalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindanes), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes (koller, 2004*in*Hadjboussada etZouaout, 2015)

I.1 .5.g.Les déchets solides divers

Objets divers d'origines variées, posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent en se déposant sur les fonds causer préjudice à la faune et à la flore aquatique (**koller, 2004inHadjboussada etZouaout,2015**)

I.1 .5.h.Les détergents synthétiques

Sont des produits à la fois émulsionnants, moussants et mouillants. Ils ont l'inconvénient de diminuer la capacité de ré oxygénation des eaux de rivière, de produire des mousses et d'inhiber dans les STEP biologiques l'action des bactéries (**koller, 2004inHadjboussada etZouaout,2015**)

I.1 .5.i. Les matières colorantes

Modifient la transparence et l'éclairement du milieu ; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies (**koller, 2004inHadjboussada etZouaout,2015**)

I.2. Les colorants

I.2. 1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes. (**Benamraoui, 2014**)

I.2. 2.Origine de colorants

Les colorants sont des composés qui peuvent être soit inorganique (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). Les colorants suivant leur synthèse peuvent être classés en deux catégories :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques. (**Chemrak, 2018**)

I.2. 2.1. Les colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve. (**M. Capon et al , 1999 in Azzouz,2011**)

I.2. 2.2. Colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes

d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final. (**Benmeziane et Lehlali, 2017**)

Les colorants réactifs:

Ces colorants représentent environ 13% du marché mondiale et 20% des colorants utilisés sur la cellulose (**Kahr et Madson ,1995 in Larbi, 2008**).ils ont la particularité de posséder les groupements chimiques spécifiques capables de former les liaisons covalentes avec les groupements hydroxyles de la molécule cellulosique (**Eslinger,1998in Larbi, 2008**) ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques. Anthraquinonique et phtalocyanique (**Morel, 1975, Mantin et Glasser ,1960 in Larbi, 2008**). Solubles dans l'eau, ils sont utilisés principalement pour la teinture de fibres cellulosiques telles que :le coton et la viscose ,mais également ils sont employés de plus en plus pour la teinture de la laine et le polyamide

I.2. 3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières (**Adda et Chenina,2015**):

- la couleur,
- l'utilisation prévue,
- le non commercial,
- la constitution chimique
- la base de l'application.

Les plus utilisées sont les classifications selon la structure chimique et la méthode d'utilisation ou d'application.

I.2. 3.1 La classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du Groupement chromophore.(**Adda etChenina,2015**) :

- **Les colorants azoïques.**
- **Les colorants anthraquinoniques.**
- **Les colorants du diphenylamine et du triphenylméthane.**
- **Les colorants polyméthaniques .**
- **Les colorants au soufre.**
- **Les colorants d'alambic.**
- **Les colorants Phtalocyanines.**
- **les colorants indigoïdes.**
- **Les colorants xanthènes.**

I.2. 3.2. Classification selon la méthode d'application

Les méthodes pour teinter varient avec la structure chimique de la fibre à colorer. Un colorant approprié aux laines ou la soie peut être insuffisant pour le coton. Les classes des colorants décrites ci-dessous sont les plus importantes selon la méthode d'application.

I.2. 3.2. a. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides. **(Hedyatullah, 1976 in Adda et Chenina, 2015)**

I.2. 3.2. b. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. **(Adda et Chenina, 2015)**

I.2. 3.2.c. Colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale.

De plus, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim **(Ala, 2009)**

I.2. 3.2.d. Les colorants basiques ou cationiques

Sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. **(Mouaziz, 2012)**

I.2. 4. Application des Colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments);

- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques... ;
- dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) (**Chioum. s, 2004 in Benali, 2013**)

I.2.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg l}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (**Greene J.C et al 1996, in Bengrine, 2011**). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (**Bengrine, 2011**).

I.2.6. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (**Clarke A.E et al ,1980 ; Spechtk,et al , 1995 in Bengrine, 2011**). Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (**Brown M.A. et al, 1993 in Bengrine, 2011**).

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de

250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quand à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. (**Chung K.T et al, 1981 in Bengrine, 2011**).

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre (**Rosenkranz H.S. Et al ,1990in Bengrine, 2011**). Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme otoluidine(**Cartwright R.A, 1983 ; Chung K.T.,etal , 1992 in Bengrine, 2011**).

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier (**Jung R., et al ,1992 in Bengrine, 2011**). La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituasse. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonâtes diminue la toxicité. (**Jung R, et al , 2003 in Bengrine, 2011**).

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés (**López C, et al 2004 in Bengrine, 2011**).

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.(**Bengrine, 2011**).

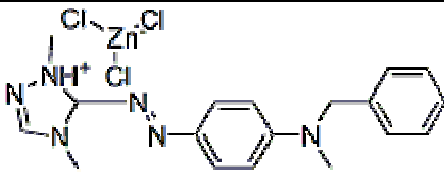
I.2.7. Le Rouge GRL 180

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 (**BatziaS et SidiraS, 2007 inHocineetBaghdad, 2016**). Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques

et persistante dans l'environnement (tan et al. 2007 in Hocine etBaghdad, 2016) ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant le Rouge GRL 180 ; Le colorant Le Rouge GRL 180 est utilisé dans Teinture pour le finissage textile, sa formule est $C_{18}H_{23}C_{13}N_6Zn$ et sa masse molaire est de 495.16 g/mol.

Tableau N° 01:Caractéristiques physico-chimiques du Rouge GRL 180 (CHT, 2017)

Propriétés	
Dénomination	Le Rouge GRL 180
Nature chimique	C.I. Rouge de base 46
Classification	Toxaiguë. 4; H302 Eye Dam. 1 ; H318 AquaticChronic 3; H412
Solubilité g/l 25 °C	60
Teneur en métaux lourds Métal%	Zn 5,1
Tension de vapeur	Faible
Appellation chimique	5-[[4-[benzylmethylamino]phenyl]azo]-1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazolium trichlorozincate(1-)
Formule brute	$C_{18}H_{23}C_{13}N_6Zn$
La masse molaire	495.16 g/mol
Structure	

CHAPITRE II

Phénomènes d'adsorption

II. Phénomènes d'adsorption

II.1 Définition de l'adsorption

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

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide) On Parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase. **(Daoud, 2007)**
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques. **(Chikhi, 2013)**
- De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases. **(Khalfaoui, 2012)**

II .1.1 Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

II .1.1.1 Adsorption chimique ou chimisorption

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche **(Oubagha, 2011, in Nait Merzoug, 2014)**. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées **(Barka, 2008, in Nait Merzoug, 2014)**. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption **(Benaissa, 2012, in Nait Merzoug, 2014)**.

II .1.1.2 Adsorption physique ou physisorption

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals **(Oubagha, 2011, in Nait Merzoug, 2014)**. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées **(Benaissa, 2012, in Nait Merzoug, 2014)**.

Tableau N°02: distinction entre l'adsorption physique et chimique (C.E.chitour ,2004,inAgoud et Belattaf,2015)

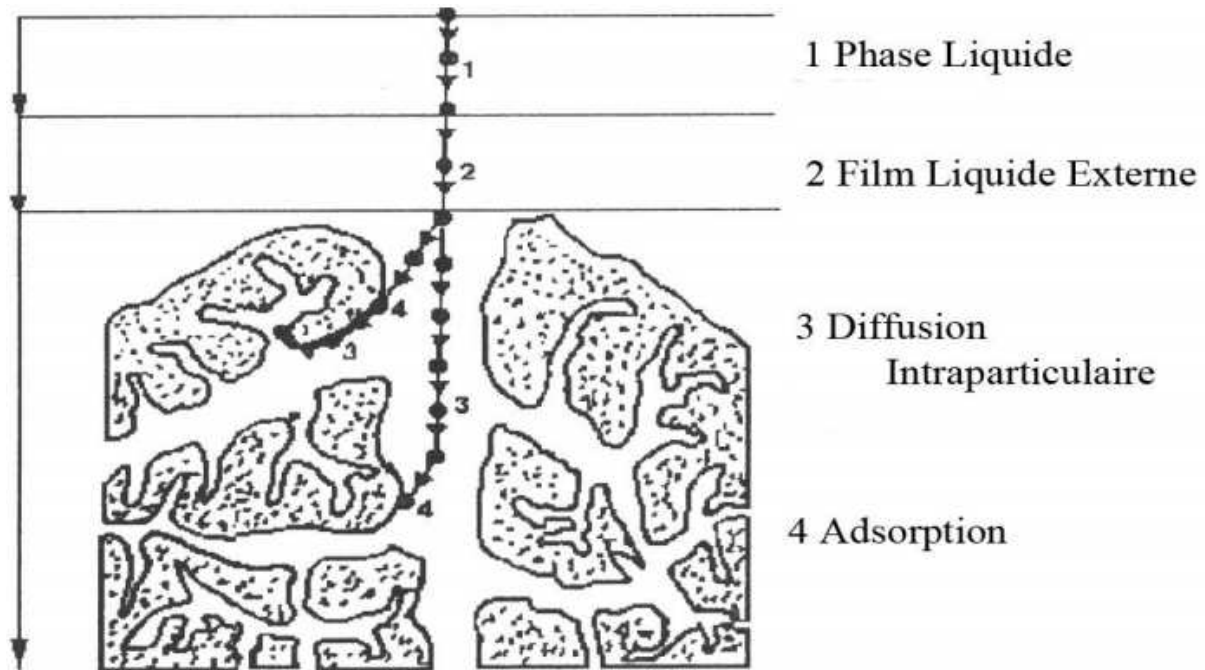
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : van der waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formée	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

II .2 Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes (N. Barka ,2008 inSaoudi et Hamouma, 2013):

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

Figure N° 01 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux



II.2 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbé dépend de plusieurs facteurs, dont les principaux sont cités ci-dessous :

Surface spécifique :

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant (**F. Edeline, 1995inZahaf, 2017**). La dépendance de la cinétique d'adsorption et la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour le choix de l'adsorbant, pourtant cette surface externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale apte à adsorber. Cette surface totale peut être augmentée par le broyage total du solide et ceci fait multiplier sa porosité totale (**F. Edeline, 1998inZahaf, 2017**).

La nature de l'adsorbé :

D'après la règle de Lundenius (**W.J. Masschelein, 1996inZahaf, 2017**): « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par contre, d'après les règles de Traube (**G. Tchobanoglous, et al, 2003inZahaf, 2017**): « l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologue ». (**A.W. Adamson, 1960inZahaf, 2017**)

La polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est

importante avec des adsorbants hydrophobes, par contre elle est non significative avec les adsorbants polaires très hydrophiles. (Zahaf, 2017)

Le pH :

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. (Toileb, 2007)

La température :

Le phénomène d'adsorption est endothermique ou exothermique suivant la nature du matériau. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. (Zahaf, 2017)

II.5 Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution (Sedira, in Tali et Mahdjoub, 2015).

II.6. La biosorption

II.6.1. Définition

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants. En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques comme le GRL180 contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple les Lichens (Demirbas, 2008 in Chakeur et al, 2015)

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle...etc. (Ahalya et al, 2003 in Chakeur et al, 2015)

II.6.2. Biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété

de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc..(Ahalya et al, 2003 in Chakeur et al, 2015)

II.6.3. Les lichens

II.6.3.1. Généralités sur les lichens

Le stockage se fait dans les méats entre les éléments du thalle ainsi que dans les membranes qui gonflent. Mais c'est surtout au niveau de la zone médullaire que la teneur en eau est la plus forte. Le mécanisme de l'absorption et de la rétention de l'eau est essentiellement dû à des forces physiques ou aux caractères hygroscopiques des substances membranaires.

Les constituants membranaires sont différents pour l'algue et le champignon. Ce sont essentiellement la cellulose externe doublée par une couche interne de callose pour les algues.

La membrane des hyphes de champignon est caractérisée par l'absence de cellulose et la présence constante de callose et de chitine. D'autres substances voisines des hémicellulose sont été observées ainsi que des substances groupées sous le nom de lichénines de formule brute $(C_6H_{10}O_6)_n$ (polymère de glucose). Les lichens possèdent également un équipement enzymatique et vitaminique. Les enzymes sont entre autres une lichénase et une maltase. Les vitamines sont produites par les deux symbiotes et jouent un rôle important dans le métabolisme. La vitamine C est produite en quantité appréciable avec d'autres vitamines du groupe B (biotine, riboflavine, acide folique...) (Coste, 2008 in Hassani et Djeddi, 2013)

II.6.3.2. Définition

Un lichen est une structure autonome, le thalle lichénique, résultant de l'association symbiotique entre deux catégories de partenaires :

Le partenaire fongique, hétérotrophe, appelé mycosymbiote, pratiquement toujours un champignon ascomycète, qui représente plus de 90 % de la biomasse lichénique, dont les hyphes microscopiques enchevêtrées emprisonnent le partenaire chlorophyllien, autotrophe appelé photosymbiote, qui est une algue verte (phycosymbiote) ou une cyanobactérie (cyanosymbiote) (Coste, 2011 in Ait Hammou, 2015).

II.6.3. 3. Rôle et usages des lichens

Les lichens ont été utilisés depuis l'Antiquité comme plantes médicinales et pour de multiples autres usages alimentaires ou artisanaux (Collombet, 1989 in Hassani et Djeddi, 2013).

➤ Usages Alimentaire

Dans l'écosystème, Les lichens s'insèrent dans les chaînes alimentaires sont une source importante de nourriture pour de nombreuses espèces, y compris parfois pour de grands mammifères et certaines chenilles de papillons nocturnes.

➤ **La bio-indication**

Du fait de leur sensibilité ou de leur capacité d'accumulation de polluants, les lichens sont des indicateurs de pollution utilisés pour la bio surveillance. Ils permettent d'étudier, la chimie et la stabilité des sols, la hauteur moyenne de l'enneigement (certaines espèces ne supportent pas l'humidité permanente due à la couverture nivale), et surtout le degré de pureté de l'atmosphère.

➤ **Usages médicaux**

Depuis toujours, les lichens sont utilisés en médecine traditionnelle dans toutes les sociétés humaines pour leur potentiel antibiotique. Ils sont également utilisés en homéopathie pour la fabrication de sirops et de pastilles.

➤ **Usages industriels**

Les huiles essentielles de certaines espèces de lichens sont utilisées pour la fabrication de parfums et pour la fabrication artisanale de teintures. D'autres utilisations telles que la décoration des tables, la confection des maquettes (où ils représentent des arbres) et celle de couronnes funéraires sont courantes dans certains pays.

II.6.4. Classification de *Pseudeverniafurfuracea*

Tableau N° 03 : Classification de *Pseudeverniafurfuracea*L.(Jahns,1966.)

Espèce	<i>p. furfuracea</i>
Genre	<i>pseudevernia</i>
famille	parmeliaceae
ordre	le canorales
classe	le canoromycètes
division	ascomycota

Nom biomial: *pseudeverniafurfuracea* (L.)

Les synonymes

- *Lichen furfuceus* L
- *Borrerafurfuracea*(L) Ach
- *Tenoreafurfuracea*(L)Torb
- *Physciafurfuracea*(L) Dc
- *Parmelifurfuracea*(L)Ach
- *Everniafurfuracea* (L)W.Mann

Deuxième partie

Partie expérimentale

CHAPITRE III

Matériels et méthodes

III. Matériels et méthodes

Objectif du travail

Notre travail porte sur l'élimination d'un colorant cationique, le rouge GRL 180 dans une solution aqueuse, par un lichen *Pseudevernia furfuracea*; ce dernier a été collecté du parc national de Theniat EL Had de Tissemsilt le 19/03/2019.

Date et lieu de travail

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires chimiques ; 11 et 12 de l'institut des sciences et technologie du centre universitaire Ahmed Ben Yahia El Wancharissi de Tissemsilt durant la période allant du 22 février au 09 avril 2019

III.1. Matériels et méthodes

III.1.1. Produits chimiques

Les différents produits utilisés au cours de cette étude sont :

- Le rouge GRL 180
- Aide chlorhydrique (HCl) (0.1 N)
- L'hydroxyde de sodium (NaOH) (0.1 N)
- Eau distillé

III.3.2. Les dispositifs expérimentaux

- A- PH- mètre. (HANNA)
- b- Balance (K E R N)
- c- Spectrophotomètre (UV/Visible). (JENWAY)
- d- Etuve (MEMMERT)
- f- Broyeur
- g- Centrifugeuse. (Hettich UNIVERSAL 2S)
- h- Agitateur magnétique. (Stuart)
- e- un tamis de 250 micromètre

III.3.3. Les étapes de travail

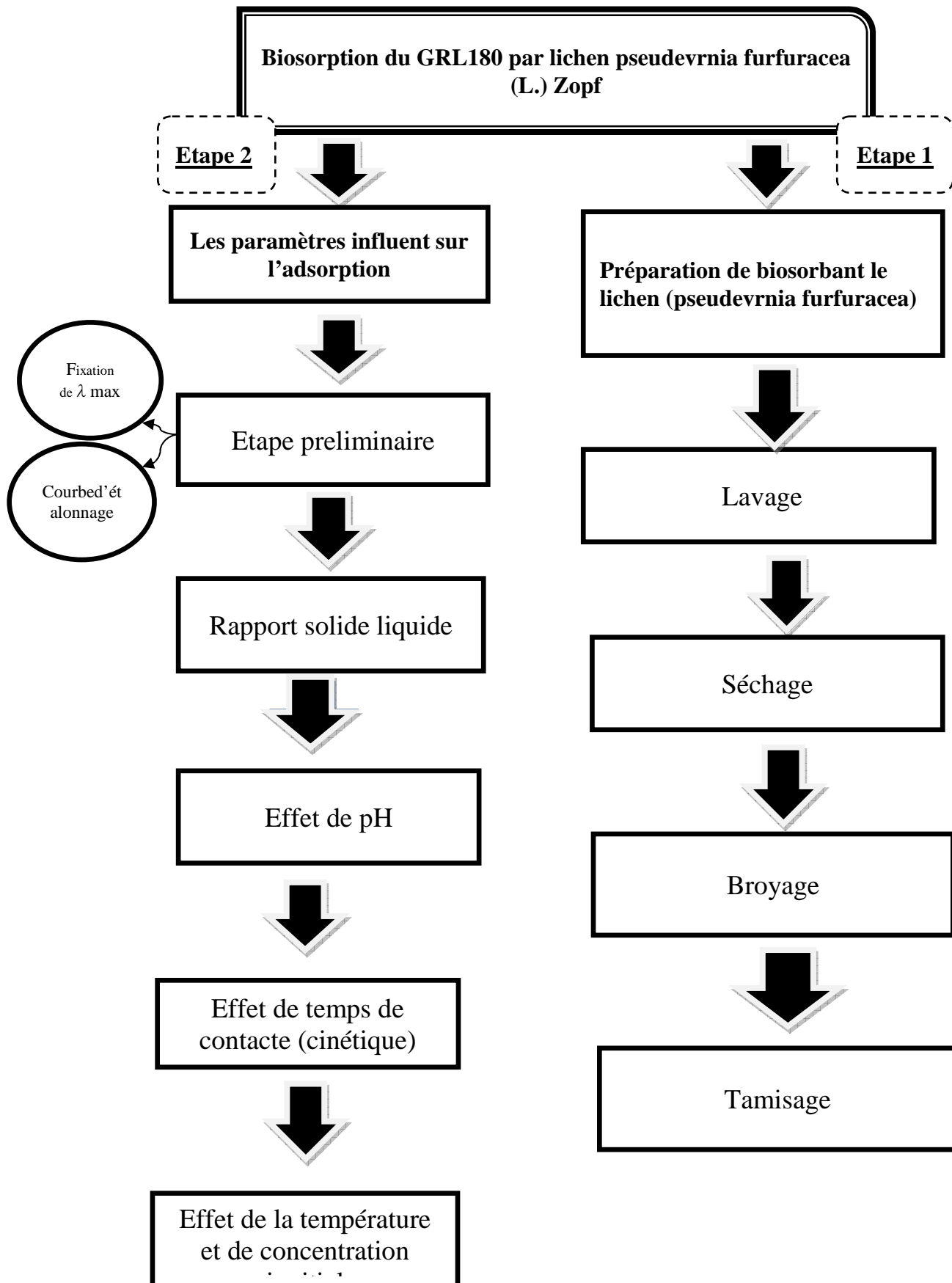


Figure N°02: présentation des étapes de travail

III.3.4. Préparation du biosorbant

La préparation comporte 4 étapes:

III.3.4.a. Lavage: Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse du lichen avec une quantité d'eau distillée.

III.3.4.b. Séchage: Le séchage des lichens été réalisé dans étuve à 60 °C ; 80°C pendant 24 h, jusqu'à l'obtention d'une masse constante . (Yalcin *et al*, 2010 in Chakeur *et al*, 2015)

III.3.4.c. broyage: Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 1mm.

III.3.4.d. tamisage: puis passer dans un tamis ayant Une ouverture de 250 µm.

III.3.5. Méthodes instrumentales d'analyse

III.3.5.a. Mesure de pH :

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH- mètre muni d'une électrode en verre. Le pH- mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH : 3, 5, 7, 8 et 9).

III.3.5.b. Spectrophotométrie UV/Visible :

La spectrophotométrie d'absorption UV Visible consiste à mesurer l'atténuation De la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le domaine spectral de l'UV Visible est largement Exploité en analyse quantitative .La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes

En Solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour de solutions diluées .la loi de BEER LAMBERT qui est donnée par la relation suivante

$$A = \log I/I_0 = \epsilon \cdot L \cdot C \dots \dots (1)$$

Ou :

I_0 : intensité de lumière entré.

I : intensité de lumière sortant.

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

L : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C : concentration de la solution (mol/l)

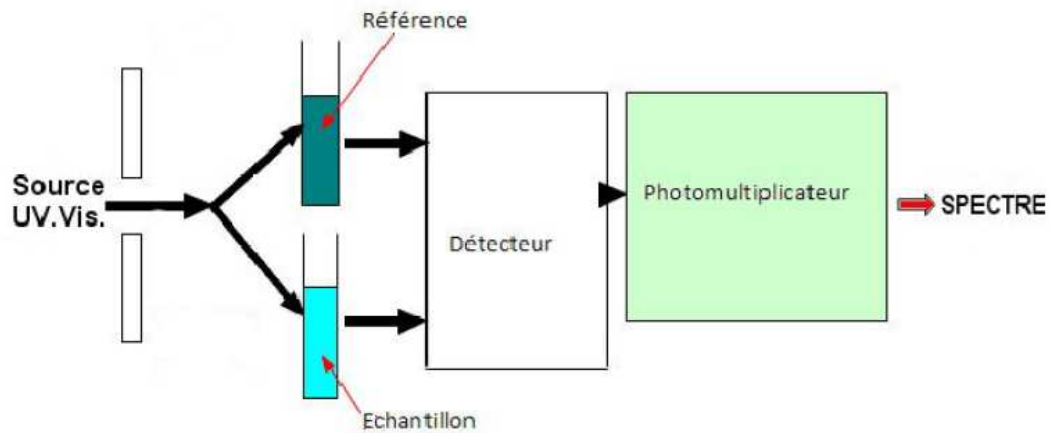


Figure N°03: Schéma de principe de spectrophotométrie UV/Visible (Belkharchouche, 2010 in Chakeur et al, 2015)

III.3.6. Détermination la longueur d'onde maximale

Pour déterminer la meilleure longueur d'onde qui donne une bonne adsorption de rouge on a préparé d'abord une solution mère de 0,01 mg dans une 400 ml. Les analyses sont effectuées par un spectrophotomètre. Le choix de la longueur d'onde est basé sur un balayage de cette dernière entre 615nm et 675nm.

III.3.7. Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le rouge GRL180 absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 525\text{nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du rouge à des concentrations connues (2;4; 6; 8; mg/L) est réalisée pour tracer la courbe d'étalonnage.

III.3.8. Les paramètres influencent sur l'adsorption

III.3.8.a. Rapport Solide-Liquide

Le rapport solide- liquide est la concentration du solide dans un volume donné, A partir de la formule suivante, on peut déterminer la masse de biosorbant nécessaire Pour chaque rapport étant le volume fixe.

$$R(S/L)=m /V..... (2)$$

Les conditions opératoires fixées pour l'étude de l'influence du rapport S/L sur l'adsorption du rouge GRL180 par les lichens sont: volume du GRL180 égal 100ml, temps de contact égal 90 mn (Yalcımetal, 2010 in Chakeur et al, 2015), température ambiante moyenne de 25°C; fréquence d'agitation moyenne. Les masses du biosorbant utilisées sont:0,05; 0,1; 0,15; 0,2; mg. , une centrifugation est faite à 3000tours /min pendant 5 min, suivi d'une analyse du surnageant par spectrophotomètre UV-visible (la centrifugation et l'analyse du surnageant par spectrophotomètre est réalisé pour l'ensemble des paramètres).

III.3.8. b. 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. 5 valeurs de pH varient entre 3 et 9 sont utilisées.

Les paramètres maintenus constants sont : temps de contact = égal 90 min, température ambiante de 25°C et R(S/L) égal 0,5 mg/l et fréquence d'agitation moyenne.

Les pH acide et basique sont obtenus, l'un par addition d'une solution d'acide chlorhydrique et l'autre par ajout d'une solution de L'hydroxyde de sodium.

III.3.8. c. Temps de contact

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (de 1 mn à 2 h) et ce dans l'objectif de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de fixation du rouge GRL 180. Les conditions fixées pour l'étude de ce paramètre sont: Température ambiante de 25°C ; R (S/L) égal 0,5 et pH égal 9 fréquence d'agitation moyenne.

III.3.8. d. Effet de concentration initial du rouge GRL180 et de température

L'étude de l'effet de la concentration initial du GRL180 sur l'adsorption a été réalisée en maintenant constant les paramètres suivants : masse de biosorbant égal 100 mg et le volume du rouge égal 100 ml; temps de contact égal 90min; température ambiante de; 40 et 50 C° ; fréquence d'agitation moyenne et pH égal 9. Les concentrations initiales du rouge GRL 180 en (mg/l) sont: 10 ; 20 ;40 ;60 ;80 ;100 ;150 ;200 et 400

III.3.9. Modélisation des cinétiques

III.3.9.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre (Gherbi, 2008 in Chakeur et al, 2015). La loi de vitesse s'écrit :

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t) \dots\dots\dots (3)$$

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 (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

La validité de l'équation du Modèle de pseudo premier ordre est testée en traçant $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t.

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \dots \dots \dots (4) \text{ (Gherbi ,2008 in Chakeuretal, 2015)}$$

III.3.9.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une physisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbant et d'adsorbant solide. (Gherbi, 2008 in Chakeuretal, 2015). Il est représenté par la formule suivante:

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (5)$$

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 .

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \dots \dots \dots (6)$$

- Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot min^{1/2}$) (Gherbi, 2008 in Chakeur et al, 2015)

III.4. Isothermes d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour.

La méthode retenue par nous consiste à maintenir constante la masse de l'adsorbant et faire varier la concentration de l'adsorbant. Nous avons tracé les isothermes d'adsorption pour les diverses températures sur le lichen brut dans les conditions opératoires suivantes: rapport S/L = 0,5 temps de contact = 2h, pH=9, les concentrations : 10-20-40-60-100-150-200- et 400, les températures : 40 et 50°C,

III.4.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur plusieurs hypothèses et permet d'interpréter

aussi de nombreux faits expérimentaux. Langmuir a considéré que l'adsorption des molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. (Djeffal, 2008 in Chakeur et al, 2015)

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots \dots \dots (10)$$

Avec:

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

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche)

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

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg), (Djeffal, 2008 in Chakeur et al, 2015).

Outre ce modèle permet d'identifier le type d'adsorption par le calcul de RL

$$RL = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \dots \dots \dots (11)$$

-Défavorable pour $RL > 1$

-Linéaire pour $RL = 1$

-Irréversible pour $RL = 0$

-Favorable pour $0 < RL < 1$

III.4.2. Isotherme de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés. (Djeffal, 2008 in Chakeur et al, 2015)

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (12)$$

Avec:

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

- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)
- K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)
- n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV. Résultats et discussions

IV.1. Détermination la longueur d'onde maximale

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 525 nm (Figure N°06).

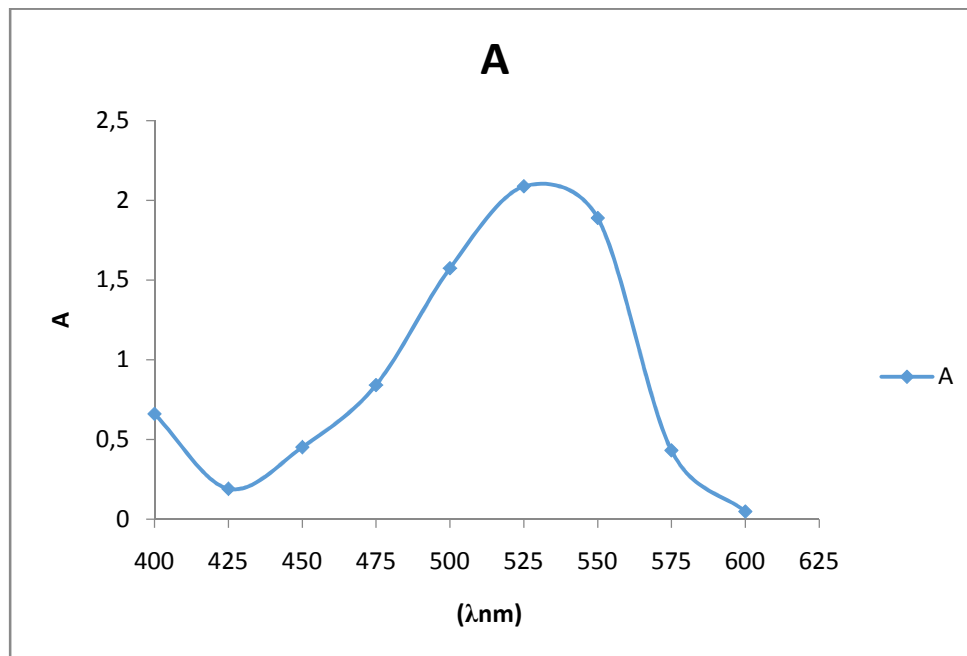


Figure N°04: L'évolution de l'absorbance de GRL180 en fonction de la longueur d'onde

IV.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage montre l'évaluation de l'absorbance en fonction de la concentration du GRL180 est représentée dans la figure 07. Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du GRL180 avec un coefficient de corrélation égale à $R^2=0,953$ suivant l'équation suivante :

$$Y = 0,092X$$

Où : Y : Absorbance à $\lambda = 525\text{nm}$

X : Concentration du GRL180 en mg/l dans la solution.

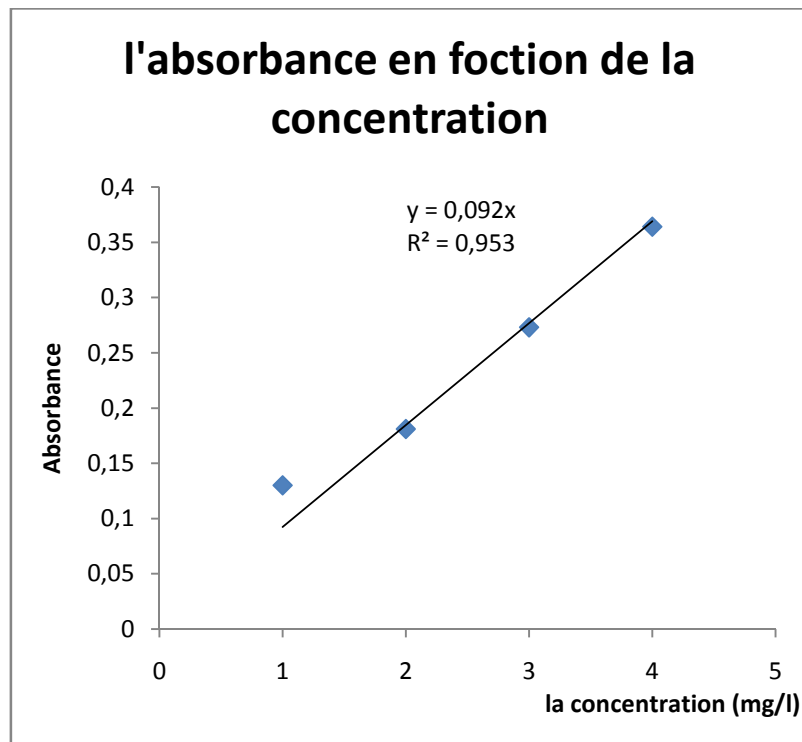


Figure N° 05: Courbe d'étalonnage du GRL180

IV.3. Rapport Solide-Liquide

IV.3.1. fraction inférieure à 250 μm

La figure 08, reflète l'évaluation de la quantité du rouge GRL 180 adsorbée à l'équilibre exprimée en mg de rouge par g du lichen Q_e (mg/g) en fonction de la concentration du lichen inférieure à 250 μm

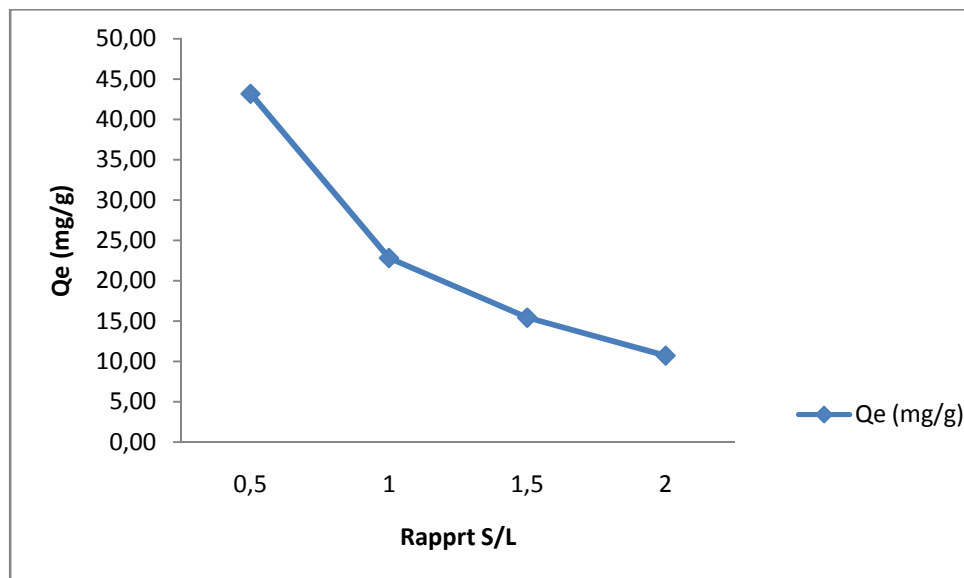


Figure N° 06: Influence du rapport R(S/L) sur l'adsorption de GRL Par les Lichens inférieure à 250 μm

IV.3.2. fraction supérieure à 250 μm

La figure 09, reflète l'évaluation de la quantité du rouge GRL 180 adsorbée à l'équilibre exprimée en mg de rouge par g du lichen Q_e (mg/g) en fonction de la concentration du lichen supérieure à 250 μm

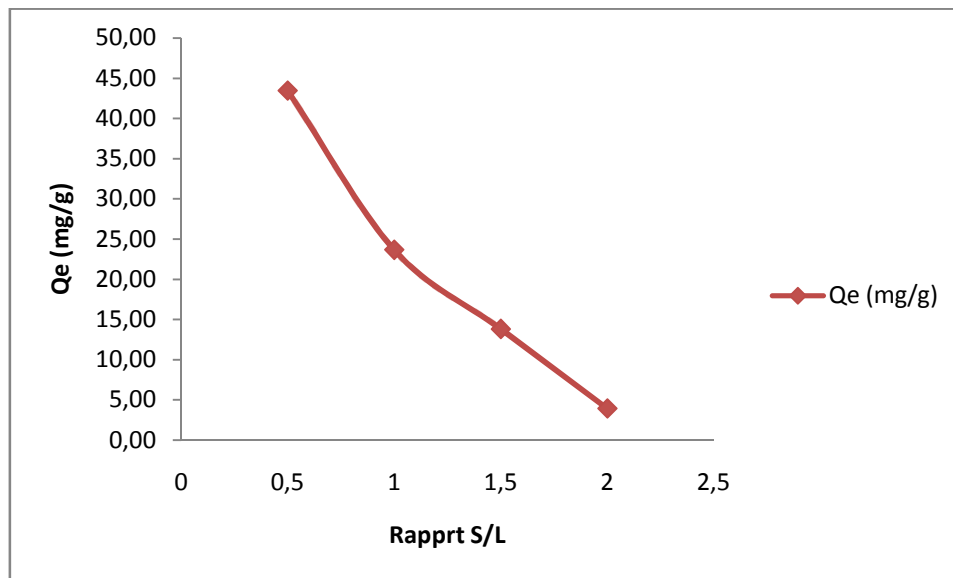


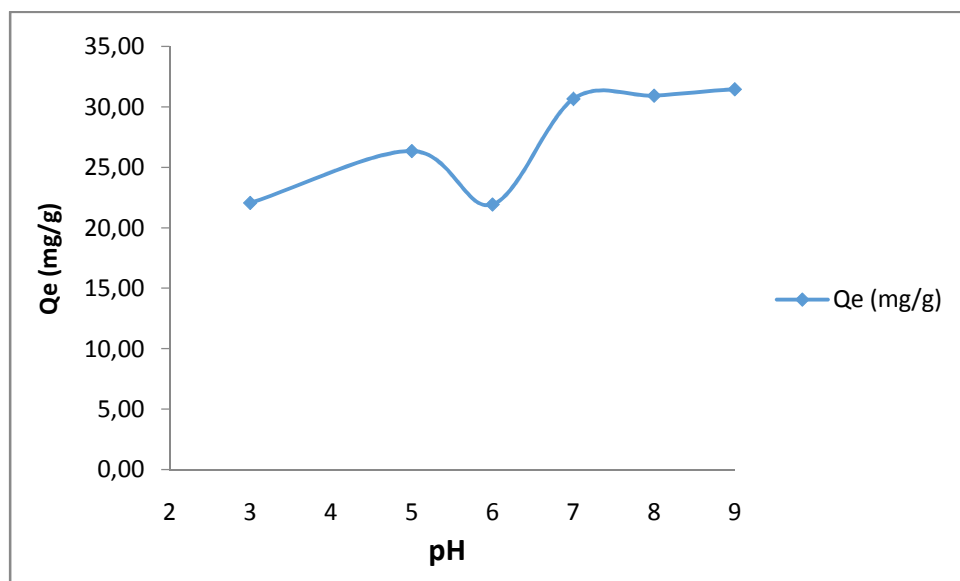
Figure N° 07: Influence du rapport R(S/L) sur l'adsorption de GRL180 Par lichens Supérieure à 250 μm

On remarque, une diminution de la quantité du rouge adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide/solution augmente, et cela pour l'ensemble des échantillons. La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre Q_e pour tous les échantillons est observée pour un rapport égal à 0.5. Ceci peut être expliqué par les hypothèses suivantes :

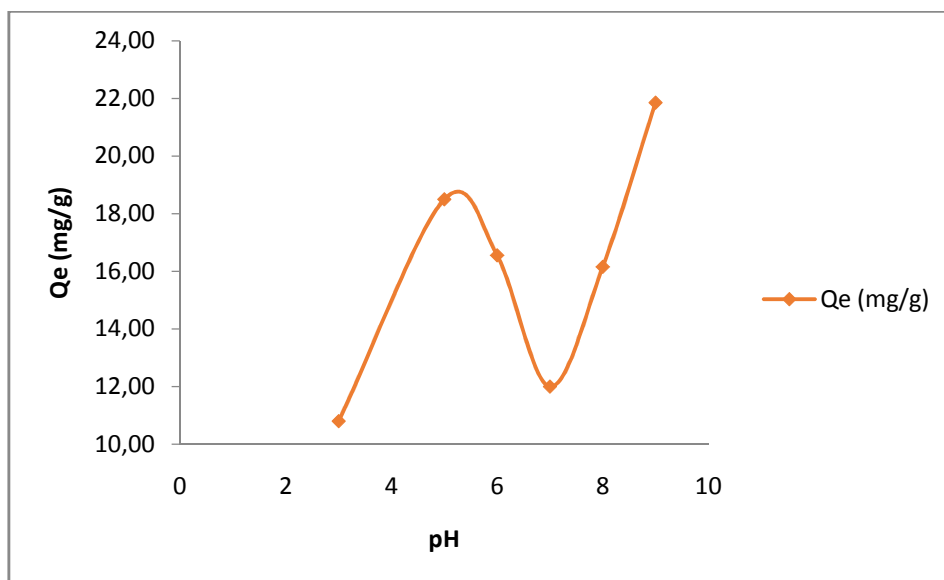
- 1) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement;
- 2) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant. (Bennani et al, 2010 in Chakeur et al, 2015)

IV.4. Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur la rétention du rouge **GRL 180** par les différents matériaux de lichen brut, nous avons pris un intervalle du pH allant de 3 à 9. La figure 08 et 09, met en évidence l'évolution de la quantité du rouge GRL 180 adsorbée à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction du pH par les lichens brut (supérieure et inférieure à 250 micromètre

IV.4.1. fraction inférieure à 250 μm Figure N° 08 : Effet de pH sur l'adsorption de ROUGE par les lichens inférieure à 250 μm

IV.4.2. Fraction supérieure à 250

Figure N° 09 : Effet de pH sur l'adsorption de ROUGE par les lichens supérieure à 250 μm

D'après les résultats consignés dans la figure 8 et 9, la quantité fixée de rouge par les deux fractions 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 H^+ ce qui diminuerait l'interaction de rouge 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 H^+ qui sont préférentiellement adsorbés plus que le rouge (Perez-Marín et al, 2007; Chakeur et al, 2015). Donc on peut dire que le pH optimal pour cette adsorption est de l'ordre de 9.

IV.5. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant.

L'évolution de la quantité du rouge GRL 180 adsorbée par les deux fractions de notre lichen en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure N°12.

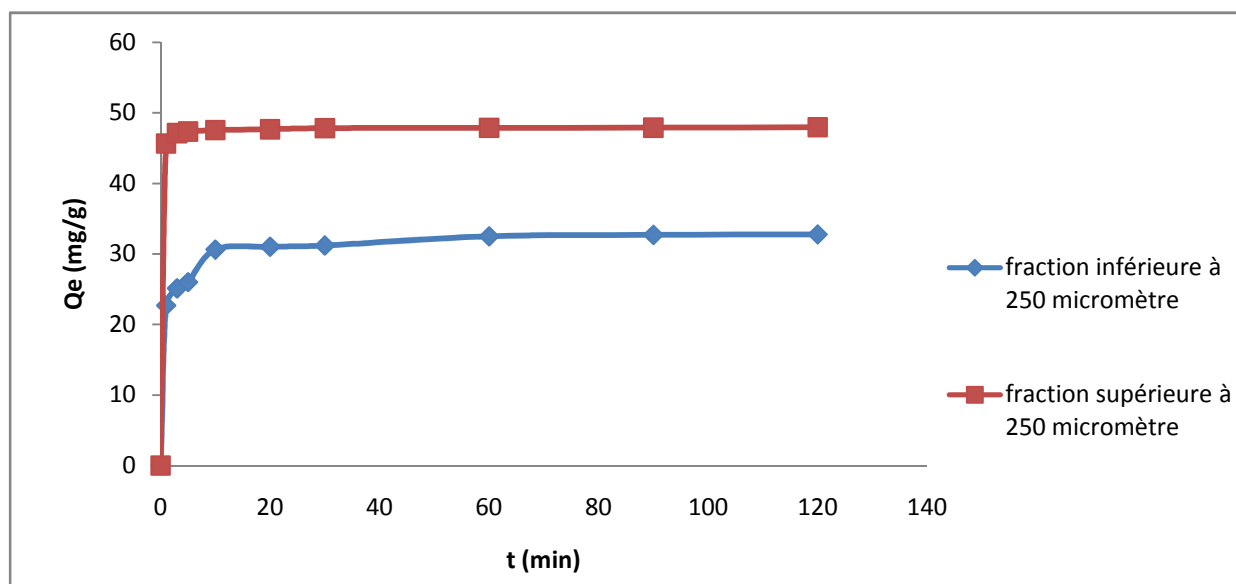


Figure N°10 : Effet du temps de contact sur la fixation du rouge GRL 180.

Conditions : $V=100$ ml, $C=25$ mg/l, Rapport S-L=0.5, $T=25^{\circ}C$, $pH=9$.

L'adsorption du rouge GRL 180 est très rapide au cours des cinq minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une demi-heure de contact, car au-delà la variation n'est plus significative.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption des polluants, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

IV.6. Validation des modèles cinétiques

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des deux modèles (Modèle de pseudo premier ordre ; Modèle de pseudo-second ordre)

IV.6. 1.Modèle de pseudo premier ordre

La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de notre colorant pour les différents biosorbants par le modèle de Lagergren est présentée sur la Figure N°13. Les paramètres du modèle de Lagergren, les coefficients de corrélation sont regroupés dans le Tableau N°04

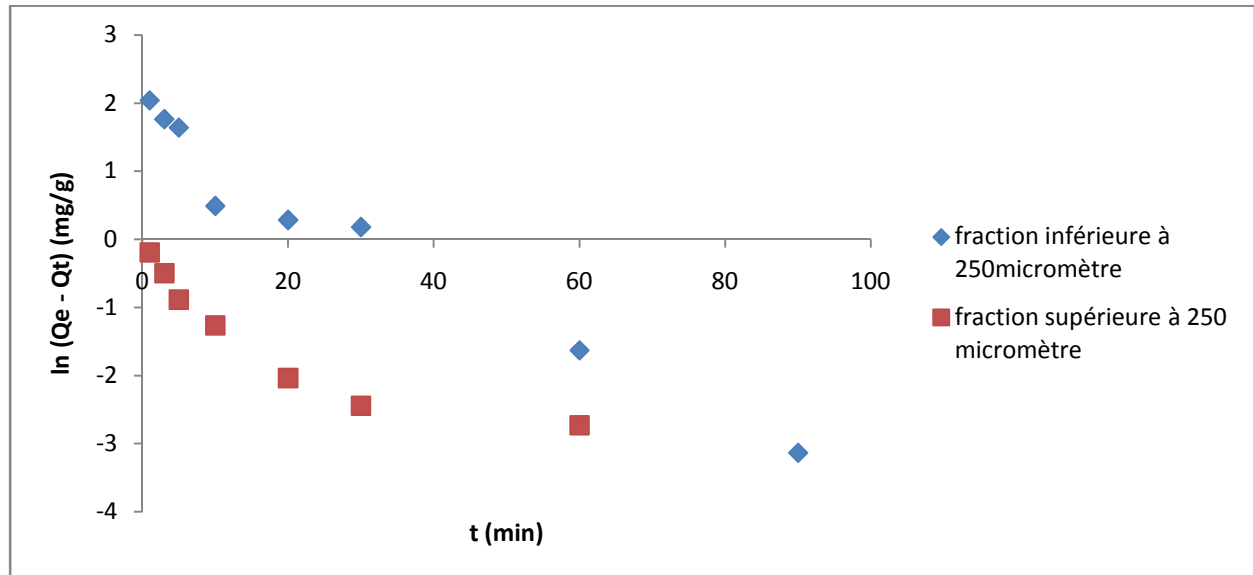


Figure N°11: Application du modèle pseudo-premier ordre à l'adsorption du Rouge GRL 180 par les deux fractions.

La figure montre que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Les paramètres de linéarisation déterminés à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau suivant N°04.

Tableau N°04: présentation des constantes du modèle pseudo premier ordre.

Matériau	Modèle pseudo-premier ordre					
	Q _e exp (mg/g)	Q _e cal (mg/g)	Equation	K ₁ (min)	R ²	ERM (%)
F < 250 μm	36,85	5,51	y = -0,0551x + 1,7077	-0,055	0.96	90
F > 250 μm	47,94	1,27	y = -0,0333x - 0,2425	-0,033	0.76	99

Les coefficients de corrélation consignés dans le Tableau ci-dessus sont en général acceptables, mais les valeurs de l'erreur relative moyenne est très grandes, Ceci confirme que le modèle de Lagergren n'est pas adéquat pour la description de cette cinétique d'adsorption. Ainsi on remarque que les valeurs des capacités de sorption théoriques présentent un écart considérable par rapport aux valeurs expérimentales pour les deux fractions.

IV.6. 2.Modèle du pseudo second ordre

L'ajustement des résultats expérimentaux de l'élimination du colorant rouge GRL 180 par les deux fractions de notre lichen en utilisant le modèle pseudo-second ordre est illustré sur la figure N°13. Les paramètres de ce modèle, les coefficients de corrélation obtenus par ce modèle ainsi que l'erreur relative moyenne sont regroupés dans le Tableau N°06.

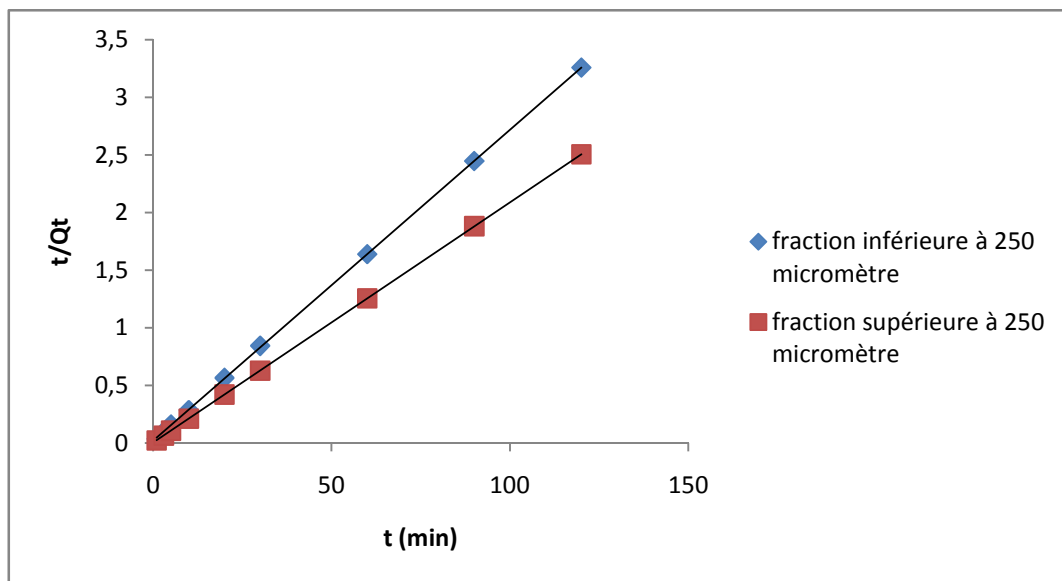


Figure N° 12 : Application du modèle de pseudo second ordre à l'adsorption du rouge GRL 180.

La figure montre que l'adsorption de rouge GRL 180 par les deux fractions suit parfaitement le modèle pseudo-second ordre car meilleure linéarité a été obtenue pour ce dernier.

Tableau N° 05 : constantes cinétique du modèle pseudo second ordre.

Matériau	Modèle pseudo-premier ordre						
	Q _e exp (mg/g)	Q _e cal (mg/g)	Equation	h (mg/g.min)	K ₂ (g.mg.min)	R ²	ERM (%)
F < 250 μm	36,85	37,04	y = 0,027x + 0,0182	54,95	0.04	1	16.91
F > 250 μm	47,94	47,85	y = 0,0209x + 0,0017	588,24	0.26	1	0.62

À partir des résultats présentés dans le Tableau ci-dessus, nous observons que :

- les coefficients de corrélation sont très bons montrant que la linéarisation est de très bonne qualité,
- les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre déterminées théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales,
- dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par l'équation de Blanchard sont supérieurs à ceux déterminés à partir de la relation de Lagergren.

Toutes ces constatations confirment que les cinétiques de sorption du rouge GRL 180 par les deux fractions de *Pseudevernia furfuracea* sont de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption h (voir annexe), la fraction supérieure à 250 μm adsorbe plus rapide le rouge GRL 180 que l'autre fraction inférieure à 250 μm .

IV.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du rouge GRL 180 à 40°C, 50°C, par les deux fractions de notre lichen, sont représentées sur les figures N°15 qui représentent la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la concentration du rouge GRL 180 restant en solution à l'équilibre, C_e (mg/l) pour les deux fractions.

IV.6. 1. La fraction inférieure à 250 μm

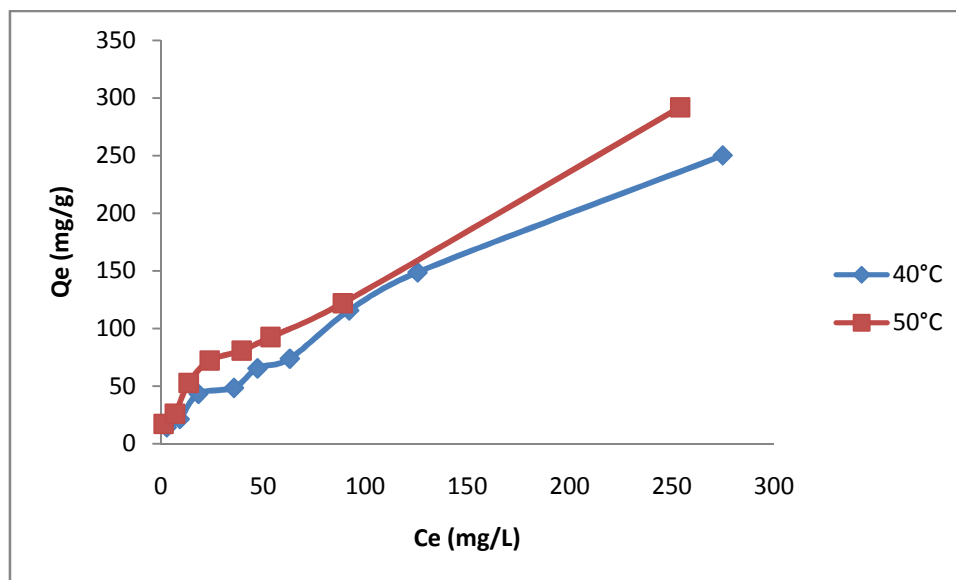


Figure N°13 : Isothermes d'adsorption du rouge GRL 180 à 40°C et 50°C par la fraction inférieure à 250 μm .

Dans l'intervalle de température considéré, les isothermes de la fraction inférieure à 250 μm mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et *al* (1960). En cinq principales classes. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues à 40°C et 50°C sont de type S. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées. (voir l'annexe 07)

IV.6. 2.La fraction supérieure à 250 μm

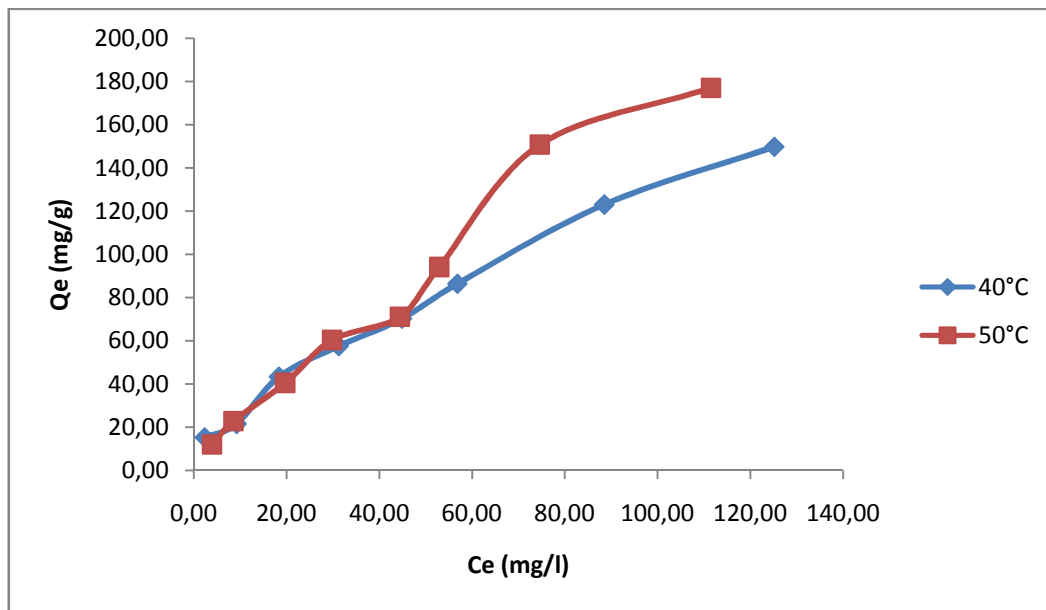


Figure N°14 : Isothermes d'adsorption du rouge GRL 180 à 40°C et 50°C par la fraction supérieure à 250 μm .

Les isothermes de sorption du rouge GRL 180 par la fraction supérieure à 250 μm montrent une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique.

IV.7. Description des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption, nous permet de mieux comprendre la façon dont les molécules du rouge GRL 180 adsorbées interagissent avec l'adsorbant (le lichen), lorsque le processus d'adsorption se rapproche à un état d'équilibre. Les isothermes d'adsorption assurent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface de l'adsorbant et peuvent également être utilisés pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse (**Senturk et al, 2010 in Boumchita, 2016**). Dans la littérature de nombreux modèles d'isotherme sont disponibles. Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire les données expérimentales d'isotherme d'adsorption, en raison de leur simplicité.

IV.7. 1.La fraction inférieure à 250 μm

Les résultats de la linéarisation des modèles de Freundlich et de Langmuir pour la fraction inférieure à 250 μm sont représentés dans le tableau N°06 **Tableau N° 06**: Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur le lichen *PF* pour la fraction inférieure à 250 μm

Matériau	T°C	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
		K_L	Q_m	R^2	ERM%	K_f	N	R^2	ERM%
F<250 μm	40°C	0,40	53,76	0.89	99.46	5,95	1,55	0.97	13
	50°C	0,18	107,53	0.86	88.25	14,03	1,67	0.97	11.30

Les résultats enregistrés dans le Tableau ci-dessus montrent que dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus par le modèle de Freundlich sont supérieurs à ceux déterminés par le modèle de Langmuir, ainsi que les erreurs relatives moyennes (ERM) calculées par le modèle de Freundlich sont inférieures à ceux données par le modèle de Langmuir. On peut donc conclure que l'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales du rouge GRL 180 par la fraction inférieure à 250 μm par rapport à la forme du modèle de Langmuir. 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 avec des interactions entre elles (Freundlich, 1906 *in* Boumchita et al, 2016).



Figure N°15 : l'adsorption sur un solide selon Freundlich

IV.7. 1. La fraction supérieure à 250 μm

Les paramètres obtenus de la modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du rouge GRL 180 par la fraction sont regroupés dans le Tableau N°07.

Tableau N° 07: Paramètres des isothermes d'adsorption du RED 180 sur le lichen *PF* pour la fraction supérieure à 250 μm

Matériau	T°C	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
		K_L	Q_m	R^2	ERM%	K_f	N	R^2	ERM%
F>250 μm	40°C	0,09	83,33	0.81	30.52	6,44	1,45	0.80	26.98
	50°C	0,01	232,56	0.98	18.55	3,02	1,08	0.86	22.48

On se basant sur les coefficients de corrélation, ainsi que les ERM présentés dans le tableau ci-dessus, on peut dire que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption du rouge GRL 180 sur la fraction supérieure à 250 μm . Le modèle d'isotherme de Langmuir prévoit la formation d'une seule couche de molécules adsorbées (monocouche moléculaire) sur des sites spécifiques, et sans interaction entre elles (Freundlich, 1906 in Boumchita et al, 2016).

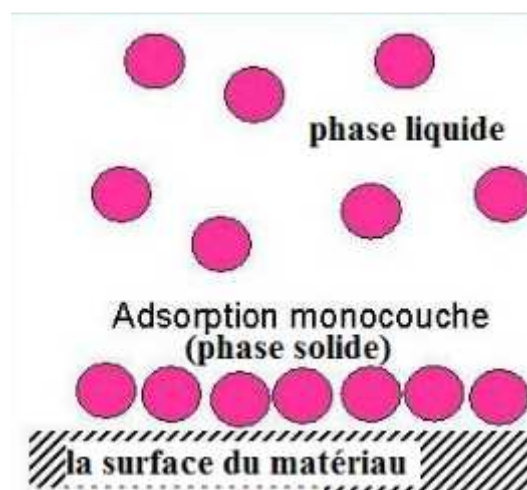


Figure N° 16: l'adsorption sur un solide selon Langmuir

Conclusion Générale

Conclusion

L'objectif principal de cette mémoire est l'étude de l'utilisation des lichens qui sont largement disponibles dans le monde comme un produit applicable dans le traitement des eaux usées et les effluents des industries textiles (élimination d'un colorant cationique le rouge GRL (180)).

L'adsorption semble parmi les meilleures techniques mettant en œuvre des matériaux naturels pouvant en servir comme support pour la fixation de ces polluants.

L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer de notre étude est :

- Le rendement de l'adsorption est maximal pour un rapport = 0,5. Et un pH = 9 pour les deux fractions
 - L'équilibre est atteint à l'issue d'une demi-heure de contact
 - les cinétiques de sorption du rouge GRL 180 par les deux fractions de *Pseudevernia furfuracea* est bien décrites par le modèle pseudo-second ordre pour les deux fractions. Ce modèle suggère qu'il y a une physisorption.
 - les isothermes expérimentales obtenues à 40°C et 50°C sont de type S. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- On peut donc conclure que l'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales du rouge GRL 180 par la fraction inférieure à 250µm par rapport à la forme du modèle de Langmuir.
- le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption du rouge GRL 180 sur la fraction supérieure à 250µm.

Comme perspective et pour aller plus loin avec cette étude, ce travail doit être accompli par la description des grandeurs thermodynamiques ainsi qu'une caractérisation de nos matériaux (MEB, IR, DEX, BET) sera plus utile pour perfectionner notre travail

Références Bibliographique

Références bibliographiques

1. **Adda NarimaneetCheninaDenia**, « Adsorption du bleu de méthylène par des boues modifiée chimiquement », Master académique, Université Ibn Khaldoun de Tiaret , 2015,p07 , p14.
2. **AgoudHeddaetBelattafKhokha** , « Elimination d'un colorant textile basique par adsorption sur le tuf de Tinebdar » , Master académique , Université A. MIRA - Béjaïa- 2014-2015 p12
3. **Ait Hammou**, « Analyse taxonomique et ecologique des lichens de la region de Tirt » ,These de doctorat ,université Ahmed Ben Bella d'Oran 2015,p03.
4. **AlaAbdessemed** ,« etude de l'elimination de l'ethyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des methodes photochimiques en milieu aqueux », magister, universitementouri-constantine, 2009,p 08 .
5. **Azzouz Aines**, «Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériauxnaturels vis-à-vis de certains polluants», magister, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed boudiaf, 2011,p23.
6. **Benali Ahmed**, «préparation des composites argile-chitosane,application a la rétention des colorants », Master , Université Abou-BakrBelkaid– Tlemcen,2013,p05
7. **BenamraouiFaouzia**, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », magister, Université FERHAT Abbas Setif-1, p05.
8. **Bengrine Asma**, « Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite », magistère, Université Abou-BakrBelkaid– Tlemcen,p16 , p17 p18 .
9. **Benmeziane Kahina etLehllaliSamira** , « Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes » , Master académique, Université a.mira-bejaia, 2017,p 05.
10. **Botta.AetBellon.L**: pollution de l'eau et santé humaine. Laboratoire de Biogénotoxicologie et mutagenèse environnementale. Université Euro-Méditerranéen TEHYS. (2001) ,p75.
11. **ChakeurFodhiletMeguenni Mounir etMerabet Mohamed Abdeldjalil** , « Biosorption d'un composé organique « *bleu de méthylène* » par les lichens, Master académique », Université Ibn Khaldoun –Tiaret, 2014–2015,p03 ,p04,p05,p11,p12

12. **Chemrak Mohammed Amin**, «adsorption des colorants « orange de methyle » par charbon actif », master académique, centre universitaire El-wancharissi de Tissemsilt, 2014, p07, p08.
13. **Chikhi K.** « Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia », Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 2013.
14. **Cht, 2017.** Bezacryl golden yellow GL 200.11.12.2017 document interne de l'entreprise (CHT groupe)
15. **Daoud T.** Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
16. **Gaamoune Sofiane**, « le role des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux », magister, université farhat abbas –setif-, 2010, p14 .
17. **Gouarir Borhane** , « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux », magister, Université de constantine 1, p12
18. **Guerfi Zouleikha**, « Impact de l'utilisation des boues résiduaires sur les propriétés physico-chimique des sols de la haute Vallée de la Medjerda wilaya de Souk Ahras », Magistère, Université Badji-Mokhtar Annaba, p22.
19. **Hadjboussada Hafidha et Zouaoui Fatima Zohra**, « Biofilm à E. coli : application à la fixation d'un polluant ». Master académique, Université Ibn Khaldoun de Tiaret, 2015, p02 , p03, p05
20. **Hassani Lidia et Djeddi Khalissa** « Les lichens de Béjaia : témoins de la qualité de l'environnement » , Master, Université Abderrahmane Mira-Béjaia-, 2013 p18
21. **Hocine Ikram et Baghdad Fatima Zohra** , « Adsorption d'un composé organique « bleu de méthylène » Par la vase de barrage Benkhedda », Master académique, Université Ibn Khaldoun –Tiaret, 2016, p11 , p 12 , p 14 , p17.
22. **Jahns, H.M.**, Guide des fougères , mousses et lichens d'Europe. Delanchoix et Niestle, Paris, 1966.
23. **Khalfaoui Amel**, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », doctorat , Université de constantine, 2012. p03 , p04.
24. **Larbi Fatima** , contribution a la décoloration des résiduaires textiles par des argiles naturelles , MAGISTER, université d'Oran Es Senia, 2008, p11
25. **Mouaziz Soumia** , « préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium application a l'adsorption du bleu Telon », master, université aboubekr belkaid-tlemcen, 2012, p 35

26. **Nait MerzougNesrine**, « application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique», Magister, Université Mohamed Cherif MassaadiaSouk-Ahras, 2014,p26.
27. **Ramade.F**,(2005) : Elément d'écologie (écologie appliqué) ,6ém Edition, DUNOD. Paris,p62.
28. **S. Boumchita, A. Lahrichi, Y. Benjelloun, S. Lairini, V. Nenov, F. Zerrouq**, « Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire : Epluchure de pomme de terre », 2016
29. **SaoudiSamiha etHamoumaOuezna** , « Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié », Master académique, Université A. MIRA - Bejaïa - 2012-2013.p03. p04,p09 .
30. **Tali Amel et Mahdjoub Meriem**, « Préparation de deux nouveaux adsorbants Application a l 'élimination du nickel»,master,aklimohamed oulhadj-bouira,2015,p22
31. **Touilebfarida** , « decoloration par adsorption des eaux residuaires textiles chargees en colorants acides par les bentonites locales » , MAGISTER, université M'hamedBougaraBoumerdes ,2007,p13
32. **ZahafFaiza**, « Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants », Doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, 2017

ANNEXES

Annexe 01 : La courbe d'étalonnage

C(mg /l)	2	4	6	8
A	0,364	0,273	0,181	0,13

Annexes 02 : détermination La longueur d'onde

Longueur d'onde (nm)	400	425	450	475	500	525	550	575
A	0,66	0,191	0,452	0,842	1,557	2,087	1,89	0,432

Annexe 03 : Le rapport solide liquide fraction inférieure à 250 µm:

R	A	M	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
0,5	0,315	50	3,42	43,17
1	0,16	100	1,74	23,26
1,5	0,374	150	4,06	13,96
2	0,332	200	3,60	10,70

Annexe 04: Le rapport solide liquide fractions supérieure à 250µm:

R	A	M	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
0,5	0,174	50	3,27	43,46
1	0,07	100	1,32	23,68
1,5	0,225	150	4,23	13,85
2	0,907	200	17,05	3,98

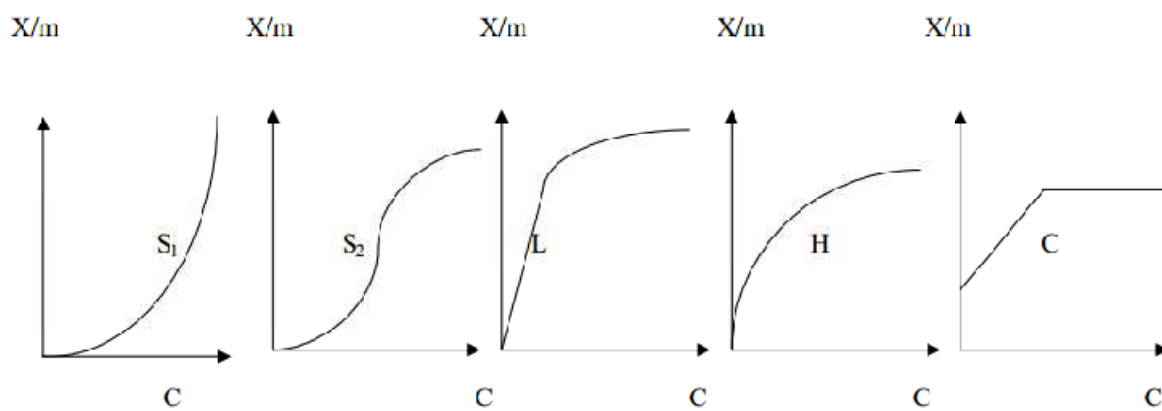
Annexe 05 : Effet de pH sur l'adsorption de ROUGE par les lichens inférieure à 250µm

Ph	A	M	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
3	0,981	50	13,97	22,05
5	0,83	50	11,82	26,35
7	0,679	50	9,67	30,66
8	0,669	50	9,53	30,94
9	0,651	50	9,27	31,45

Annexe 06 : Effet de pH sur l'adsorption de ROUGE par les lichens supérieures à 250µm :

ph	A	M	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
3	0,688	50	9,80	10,80
5	0,553	50	7,88	18,49
7	0,667	50	9,50	11,99
8	0,594	50	8,46	16,15
9	0,988	50	14,07	21,85

Annexe07 : Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueus



Annexe 08: photo de *pepseudevnrniafurfuracea(L)*



Annexe09: les matérielles utilisées



Spectrophotomètre (UV/Visible).



Centrifugeuse



Etuve



Balance



Dispositif expérimental

Annexe10: la formule mathématique de l'erreur relative moyenne

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}}$$

Où :

- Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale
- Q_{cal} : quantité adsorbée calculée
- N_{exp} : nombre de données expérimentales

Annexe 11: la formule mathématique de la vitesse initiale d'adsorption h.

$$h = k_2 \cdot Q_e^2$$

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_e en fonction de t

Résumé

Dans ce travail, nous étudions l'élimination du colorants cationique; le rouge GRL 180, par adsorption par des lichens brut (*pseudevrniafurfuracea*).

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

Les résultats obtenus montrent qu'il ya une meilleure rétention du rouge GRL180 est à une masse 0.05g de lichen, à pH=9 avec un temps du contact demi-heure et cela pour l'ensemble des échantillons. Le modèle cinétique appliqué est celui du pseudo second ordre. Il s'agit parailleurs d'une physisorption. , les isothermes expérimentales obtenues à 40°C et 50°C sont de type S selon la classification de Gilles et al. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées. On peut donc conclure que l'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales du rouge GRL 180 par la fraction supérieure à 250µm par rapport à la forme du modèle de Langmuir

Mots clés: adsorption, lichen, colorant cationique, le rouge GRL 180, isothermes d'adsorption, modèle cinétique

ملخص

في هذا العمل، ندرس القضاء على الأصباغ الموجبة. الأحمر 180GRL ، عن طريق الامتزاز بواسطة الأشنات الخام (*Pseudevrniafurfuracea*).

تم إجراء سلسلة من التجارب لدراسة تأثير بعض الاعدادات على قدرة الادمصاص مثل: كتلة الادمصاص ، الرقم الهيدروجيني ، وقت التلامس ، التركيز الأولي للصبغة ، و درجة الحرارة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هناك احتباس أفضل للـ الأحمر 180GRL في كتلة 0.05 غم من الاشنة ، عند درجة الحموضة 9 مع وقت اتصال نصف ساعة وهذا لجميع العينات. النموذج الحركي المطبق هو النموذج الثاني. بل هو أيضا ادمصاص فيزيائي. متساوي الحرارة التجريبية التي تم الحصول عليها عند 40 درجة مئوية و 50 درجة مئوية هي من النوع S وفقاً لتصنيف Gills وآخرون ، وفي هذا النوع من الادمصاص ، لا يوجد تفاعل بين الجزيئات الممتصة. وبالتالي يمكن أن نخلص إلى أن معادلة Freundlich تعطي توافقاً أفضل للبيانات التجريبية لـ 180GRL الحمراء بالكسر الأكبر من 250 ميكرون مقارنةً بشكل نموذج Langmuir

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، الاشنات، الاصباغ الموجبة، 180GRL الأحمر، متساوي الحرارة الحركية