



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre : M2/GPE/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Traitement d'un colorant anthraquinonique par un procédé conventionnel

Présenté par

- 1- SOFI Mohamed Salah Hamid.
- 2- SENDID Mohamed Amine.

Soutenu le 12/07/2021 devant le jury composé de :

Président :	A. ADDOU	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	N. DOUARA	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	M. SAIDJ	MCB	Université de Mostaganem
Invitée	S. ATTOUTI	MCA	Université de Mostaganem
Encadreur :	M. GHELAMALLAH	Professeur	Université de Mostaganem

Année universitaire 2020/ 2021

Dédicace

Je dédie ce travail

À nos parents qui sont toujours présents pour nous soutenir et nous encourager, qu'Allah les garde et les protège

À nos frères et sœurs

À toutes nos proches amis **B.SENOUCI,**
I.BELKHIRASEN, A.ABICH, B.REKRIS,
L.SOUDANI, Y.SALAÂ, R.SEIDJ, C.HACHEMI,
I.BENHACHLEF

À la technicienne de laboratoire **STEVA DAMENE**
FATIMA

Et à tous qui sont présents dans nos cœurs

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu tout puissant, de nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à terme notre projet de fin d'études.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué aux succès de notre stage et qui nous ont aidés lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous voudrions dans un premier temps remercier, notre encadreur Professeur **F.**

ABDELMALEK, professeur à l'université de MOSTAGANEM, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous remercions également toute l'équipe pédagogique de l'université de Mostaganem, de nous avoir enseigné et formé tout au long de notre parcours.

Nous remercions très sincèrement monsieur le professeur **A. ADDOU** de l'université de Mostaganem pour l'aide et le soutien qu'il nous a apporté, et d'avoir accepté de présider notre jury de soutenance en lui exprimant notre profond respect.

Nous tenons à gratifier les membres de jury Professeur **M. SAIDJ**, madame **S. ATTOUTI** et madame **N. DOUARA** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner.

Nous tenons à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

Nos professeurs de laboratoire STEVA **M.R. GHEZZAR**, **M.R BELHAINE**, **Mme BENYEKHOU**, **Mme SLAMANI**, pour nous avoir accordé des entretiens et avoir répondu à nos questions, et nous avoir fait profiter de leur expérience personnelle. Ils ont été d'un grand soutien dans l'élaboration de ce mémoire.

Nos amis **B.BENMEKI**, **Y.ABAKAR**, **A.AMIAR**, **A.CHAÂ** pour leur aide.

Nous tenons à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de ce mémoire :

❖ RESUME :

Les ressources sont fortement réduites à cause de l'augmentation démographique, la forte industrialisation et le développement irréfléchi de l'agriculture. La pollution (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...) dans l'environnement est en augmentation, affectant l'homme et l'écosystème. Les trois compartiments essentiels à la vie (sol, eau, air) sont dangereusement touchés. Il est devenu primordial de mettre en œuvre des techniques de dépollution des eaux adéquates. L'application des adsorbants telles que les nanoparticules de type nanoferrites est une voie à exploiter pour le traitement des eaux. Le présent travail de recherche consiste à étudier la décoloration du colorant acide vert 25 (AG25) en présence de nano-ferrite de baryum, qui a été choisi pour ces propriétés ferrimagnétique pour l'adsorption. Les résultats attestent du pouvoir adsorbant du nano-BaFe₂O₄, le procédé d'adsorption a permis d'obtenir une excellente décoloration quasiment totale avec une capacité d'adsorption de 8,8 mg/g, L'interaction adsorbant-adsorbant suit le modèle de Freundlich et le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre qui confirme une adsorption physique de colorant.

Mots clés : nanoferrites, oxyde de fer, environnement, pollution, colorants anioniques, AG25, cinétique, isotherme d'adsorption, capacité d'échange ionique.

❖ ABSTRACT :

The resources are strongly reduced because of the demographic increase, the strong industrialization and the thoughtless development of the agriculture. Pollution (pesticides, colorants, phenols, heavy metals...) in the environment is increasing affecting humans and ecosystems. The three compartments essential to life (soil, water, air) are dangerously affected. It has become essential to implement adequate water decontamination techniques. The application of adsorbents such as nanoparticles of the nanoferrite type is a way to be exploited for water treatment. The present research work consists in studying the decoloration of the green acid dye 25 (AG25) in the presence of barium nano-ferrite, which was chosen for its ferrimagnetic properties for adsorption. The results attest to the adsorbing power of the nano-BaFe₂O₄, the adsorption process allowed to obtain an excellent and almost total decoloration with an adsorption capacity of 8.8 mg/g. The adsorbent-adsorbate interaction follows the Freundlich model and the pseudo second order kinetic model which confirms a physical adsorption of dye.

❖ ملخص:

تنخفض الموارد بشدة بسبب النمو السكاني والتصنيع القوي والتنمية المتهورة للزراعة. التلوث (مبيدات الآفات، الملونات، الفينولات، المعادن الثقيلة، إلخ) في البيئة أخذ في الازدياد، مما يؤثر على البشر والنظم البيئية. تتأثر الأجزاء الثلاثة الأساسية للحياة (التربة والماء والهواء) بشكل خطير. أصبح من الضروري تنفيذ تقنيات مناسبة لإزالة تلوث المياه. يعد استخدام الممتزات مثل الجسيمات النانوية من النوع النانويريت أحد السبل التي يمكن استغلالها في معالجة المياه. يتكون في وجود الباريوم النانوي الفريت (AG25) العمل البحثي الحالي من دراسة تغير لون الصبغة الحمضية الخضراء 25 ، وقد BaFe2O4 الذي تم اختياره لهذه الخصائص المغناطيسية للامتصاص. تشهد النتائج على قوة الامتصاص لنانو- سمحت عملية الامتزاز بالحصول على تلون ممتاز شبه كلي مع قدرة امتصاص تبلغ 8.8 مغ / غ، يتبع تفاعل الممتزات- الممتزات نموذج فراندليش والنموذج الحركي المزيف من الدرجة الثانية والذي يؤكد الامتزاز المادي للصبغة

Table des matières

Introduction générale :	1
Chapitre I.....	2
Recherche bibliographique.....	2
I.1 Généralités sur les colorants :	3
I.2. Les colorants synthétiques :	3
I.3. Classification des colorants :	4
I.3.1. Classification chimique :	4
I.3.2. Classification tinctoriale :	5
I.4. Toxicité des colorants synthétiques :	5
I.5. Les procédés d'élimination des colorants :	5
I.6. Les nano-adsorbants :	6
I.8.1. Notions sur les nano-Ferrites :	7
I.7.1. Historique :	7
I.7.2. Les variétés allotropiques pour les oxydes de fer ou des ferrites :	8
I.7.3. Définition des nano-ferrites :	8
I.7.4. Classification des ferrites :	8
I.7.5. Méthodes de synthèse spinelle ferrites :	12
I.7.6. Applications des nano ferrites dans le domaine de l'adsorption :	13
I.7.7. Adsorption de colorants par de nano-ferrites :	14
I.7.8. Les avantage de nano ferrite :	14
I.7.9. Les inconvenants de nano ferrite :	14
I.8. Adsorption :	15
I.8.1. Définition de l'adsorption :	15
I.8.2. Types d'adsorption :	15
I.8.3. Les domaines d'utilisation de l'adsorption :	15
I.8.4. Les Avantages de l'adsorption :	16
I.8.5. Les inconvenients de l'adsorption :	16
I.8.6. Types d'adsorbants :	16
I.8.7. Adsorbants industriels :	16
I.8.8. Bio adsorbants à base de feuilles d'arbres :	16
Chapitre II	17
Matériels et méthodes	17
❖ Introduction :	18
II.1. Matériels et méthodes :	18
II.1.1. Produit :	18

II.2.	Préparation des solutions aqueuses des colorants :	18
II.3.	Préparation des nano-ferrites de barium :	18
II.4.	Adsorption d'AG25 sur les nano-BaFe₂O₄ :	18
II.9.	Les isothermes d'adsorption :	20
II.9.1.	Classe L (Langmuir) :	21
II.9.2.	Classe S (Sigmoide) :	21
II.9.3.	Classe H (Haute affinité) :	21
II.9.4.	Classe C (Partition constante) :	21
II.10.	Modélisation des isothermes d'adsorption :	21
II.10.1.	Modèle de Langmuir :	21
II.10.2.	Modèle de Freundlich :	22
II.11.	Modélisation des cinétiques d'adsorption :	23
II.11.1.	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :	23
II.11.2.	Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :	23
II.12.	Thermodynamique de l'adsorption :	24
II.13.	Analyse spectrophotométrique UV/Visible (Loi de Beer-Lambert)	24
II.14.	La courbe d'étalonnage :	25
II.15.	Point de charge zéro p<i>H</i>_{pzc} :	26
Chapitre III		28
Résultats et discussions		28
❖	Introduction :	29
III.1.	Effet de temps d'équilibre :	29
III.2.	Effet de la dose :	30
III.3.	Effet du p<i>H</i> :	31
III.3.1.	Sans traitement :	31
III.3.2.	Avec traitement :	32
III.4.	Effet de température :	32
III.5.	Étude thermodynamique :	33
III.6.	Isothermes d'adsorption :	35
III.6.1.	Langmuir :	36
III.6.2.	Freundlich :	37
III.7.	Cinétique d'adsorption :	37
III.7.1.	Pseudo premier ordre :	38
III.7.2.	Pseudo second ordre :	38

❖ Liste d'abréviation :

AG25 : Acide vert 25.

NB : Nanoferrite de Baryum.

❖ Liste des figures :

Figure I. 1 Nombre d'articles correspondant aux mots clefs « nanoparticule » et « catalyse hétéro-gène » sur SciScholar Finder.	7
Figure I. 2 Structure spinelle	9
Figure I. 3 Types des cations.	10
Figure I. 4 Structure hexagonale.	11
Figure I. 5 Structure garnet.	12
Figure I. 6 Site interstitiel octaédrique et Site interstitiel tétraédrique.	12

Schema.I. 1 Exemples de structure chimique des colorants. 5

Figure II 1 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll (1960).	20
Figure II 2 Courbe d'étalonnage.	25
Figure II 3 Détermination de PZC.	26

Figure III. 1 Taux d'élimination de l'AG25 en fonction du temps.	30
Figure III. 2 Effet de la dose sur l'adsorption de l'AG25 par NB.	30
Figure III. 3 Effet de pH sur la décoloration (sans traitement).	31
Figure III. 4 Effet de pH sur la décoloration (avec traitement).	32
Figure III. 5 Effet de température sur l'adsorption d'AG25.	33
Figure III. 6 Etude thermodynamique.	34
Figure III. 7 Isothermes d'adsorption d'AG25 par NB.	35
Figure III. 8 Modèle de Langmuir	36
Figure III. 9 Modèle de Freundlich.	37
Figure III. 10 Représentation graphique de la cinétique d'adsorption pseudo premier ordre	38
Figure III. 11 Représentation graphique de la cinétique d'adsorption pseudo second ordre.	38

❖ Liste des tableaux :

Tableau I. 1 Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante	4
Tableau I. 2 Différent types de nano-ferrites et leur efficacité à éliminer les colorants.	14

Tableau.II. 1 Les résultats d'absorbance

Tableau III 1 Etude thermodynamique.	34
Tableau III 2 Isothermes d'adsorption d'AG25 par NB (Langmuir).	36
Tableau III 3 Isothermes d'adsorption d'AG25 par NB (Freundlich).	36
Tableau III 4 Les résultats de cinétique.	39

Introduction générale :

De nos jours, et malgré tous les développements et les découvertes, l'eau reste l'élément de base de la vie humaine. Mais l'augmentation du taux de zones industrielles dans le monde est devenue une menace pour les espaces aquatiques.

La majorité des rejets industriels (textiles, cosmétiques, pharmaceutiques, ...) sont des effluents toxiques contenant, en excès, plusieurs colorants fortement concentrés difficile à traiter à cause de leurs faibles biodégradabilités.

On trouve plusieurs sources de colorants synthétiques dans les effluents des eaux usées industrielles (textile, papier, cuir, nourriture, ...) qui peuvent provoquer des toxicités, mutagénités, cancérisations, tératogénités.

L'existence de ces colorants à faibles concentrations est une source non esthétique au moment de leur libération dans l'environnement qui sont clairement visibles surtout dans la coloration des eaux superficielles.

Récemment, les nanomatériaux ont montré leur efficacité à traiter les eaux polluées en tant qu'excellents adsorbants avec des capacités d'adsorption élevées. C'est pourquoi, le laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (STEVA) a accordé beaucoup d'attention à l'élaboration et aux applications des nanoferrites pour le traitement des eaux (adsorption et photocatalyse). Les nanoferrites ont un potentiel d'application élevé dans le domaine de la dépollution des effluents industriels par rapport aux adsorbants traditionnels.

Donc, l'objectif de notre étude est de montrer l'intérêt d'un procédé de traitement d'actualité qui est l'adsorption sur nanomatériau d'un colorant anthraquinonique Acide vert 25 (AG25) par l'utilisation de nanoferrite spinelle (NF_S) nano-BaFe₂O₄.

Le mémoire est structuré en une introduction, trois chapitres, une conclusion et des références.

- Le premier chapitre aborde quelques généralités sur les colorants, les nanoferrites ainsi qu'une étude bibliographique sur l'adsorption.
- Le deuxième chapitre est destiné aux matériel et méthodes d'élaboration de nanomatériaux et protocoles expérimentaux, ainsi que les techniques d'analyse.
- La troisième partie du travail concerne la partie expérimentale qui englobe les résultats obtenus lors du traitement du colorant AG25 par le procédé de l'adsorption utilisant les nano-BaFe₂O₄, ainsi que les discussions des résultats.
- Enfin, et pour conclure, nous faisons quelques propositions et perspectives pour la poursuite de ce travail.

Chapitre I

Recherche bibliographique

❖ Introduction :

Les nanoferrites possèdent des propriétés physicochimiques intéressantes, ainsi que des caractéristiques magnétiques excellentes et une surface spécifique élevée. Leurs propriétés multifonctionnelles, de leur prix abordable et leur capacité de séparation magnétique, ces matériaux constituent un premier choix pour les applications des traitements des eaux nécessitant une forte capacité d'adsorption, un grand rendement et une cinétique rapide. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre problématique qui est d'étudier les performances des nanoferrites de Baryum dans l'adsorption vis-à-vis des colorants. Des notions sur ce type de nanoparticules (nanoferrites) sont présentées dans ce chapitre ainsi que des généralités sur les colorants et l'adsorption.

I.1 Généralités sur les colorants :

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité, la peinture représentait une activité courante dans l'Égypte ancienne et la Prusse (les rupestres et les céramiques). A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ 7.105 tonnes/ans [1].

I.2. Les colorants synthétiques :

Un colorant désigne un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent au moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. Ces groupements sont responsables de la coloration de la molécule. Le tableau (I-1) présente une liste des principaux groupements chromophores classés par intensité croissante. Les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables capables de changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore. Ils permettent la fixation des colorants sur la substance [2]. Le Tableau (I.1) ci-dessous reprend les chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants.

Tableau I. 1 Les principaux groupements chromophores classés par intensité croissante [3]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

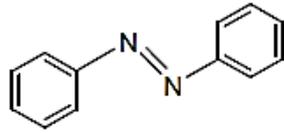
I.3. Classification des colorants :

Deux modes de classification de colorants existent. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...)

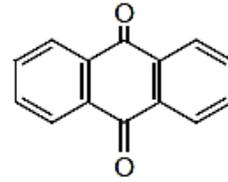
I.3.1. Classification chimique :

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

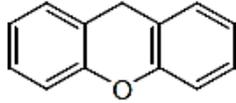
- Colorants azoïques
- Colorants anthraquinoniques
- Colorants indigoïdes
- Colorants triphenylméthanes
- Colorants xanthènes
- Colorants nitrés et nitrosés
- Les phtalocyanines



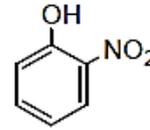
Colorant azoïque (diazobenzène)



Colorant anthraquinonique (anthraquinone)



Colorant xanthénique (xanthène)



Colorant phénolique (nitrophénol)

Schéma. 11 Exemples de structure chimique des colorants.

I.3.2. Classification tinctoriale :

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles. Les colorants acide (anionique) et basique (cationiques) comptent parmi les premiers représentants dans la classification.

Parmi la totalité des colorants disponibles sur le marché, 60% à 70% d'entre eux sont utilisés dans l'industrie textile. Les autres applications possibles se font dans l'industrie alimentaire, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'imprimerie, la cosmétique, la chimie et dans la plasturgie. Les colorants les plus présents dans le textile sont des colorants azoïques et anthraquinoniques.

I.4. Toxicité des colorants synthétiques :

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation.

I.5. Les procédés d'élimination des colorants :

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants, l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques.

1. Méthodes biologiques
2. Méthodes physiques :
 - 2.1. Adsorption sur les phases solides
 - 2.2. Coagulation-floculation
 - 2.3. Techniques membranaires
3. Méthode chimique
 - 3.1. Oxydation classique consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter
 - 3.2. Procédés d'oxydation avancée basés sur la génération d'un radical $\bullet\text{OH}$
 - 3.2.1. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
 - 3.2.2. Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
 - 3.2.3. Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV}-\text{H}_2\text{O}_2$)
 - 3.2.4. Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) [4]

I.6. Les nano-adsorbants :

Les nanomatériaux sont largement utilisés dans le domaine de l'adsorption en raison des propriétés suivantes :

- a. Les nanomatériaux sont capables d'éliminer les métaux lourds à faible concentration, avec une sélectivité et une capacité d'adsorption élevées.
- b. Les nanomatériaux ont tendance à réduire la toxicité des polluants en réduisant leur état d'oxydation élevé à un état inférieur.
- c. Les nanomatériaux ont une surface réactive élevée et peuvent être facilement modifiés en fonction de la nature de la substance à adsorbée.
- d. Les polluants adsorbés peuvent être facilement éliminés de la surface des nanomatériaux.

Les propriétés mentionnées ci-dessus des nano-adsorbants en font des matériaux très appropriés le traitement des eaux polluées. Récemment, l'utilisation de nanoferrite comme adsorbant dans le traitement des eaux polluées a attiré l'attention des chercheurs du monde entier. Des études bibliographiques indiquent que les nanoferrites et leurs composites ont des capacités d'adsorption élevées pour éliminer différents types de métaux lourds et de colorants toxiques des eaux usées [5-6].

I.8.1. Notions sur les nanoferrites :

I.7.1. Historique :

L'histoire des ferrites a commencé des siècles avant la naissance du Christ avec la découverte de pierres ayant une attirance pour le fer. Les vastes gisements de ces pierres ont été trouvés à Magnésie en Asie Mineure. Ceux-ci ont été initialement utilisés comme pigments dans les peintures à un certain stade du Paléolithique. Plus tard en Chine, ils ont été utilisés comme compas magnétique. [7]

Dans un oral initiateur, **G. Feynman (American Physical Society, Caltech, 1959, “There is plenty of room at the bottom”)** a introduit l'idée de manipuler la matière à l'échelle atomique, moléculaire. La définition de particules nanométriques, ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm est ensuite apparue et le terme « Nanotechnologie » a été défini en 1974 par le Prof. **Norio Tanigushi (Université des Sciences de Tokyo)**. Depuis les nanotechnologies et les nanoparticules (NP) qui en dérivent sont devenues incontournables tant pour des études fondamentales que pour des applications pratiques. La figure (I.1) reprend par année le nombre de publications concernant des mots clefs « nanoparticules » et « catalyse hétérogène » accessibles sur SciScholar Finder le 03 mars 2015 dans la rubrique « article ». [8]

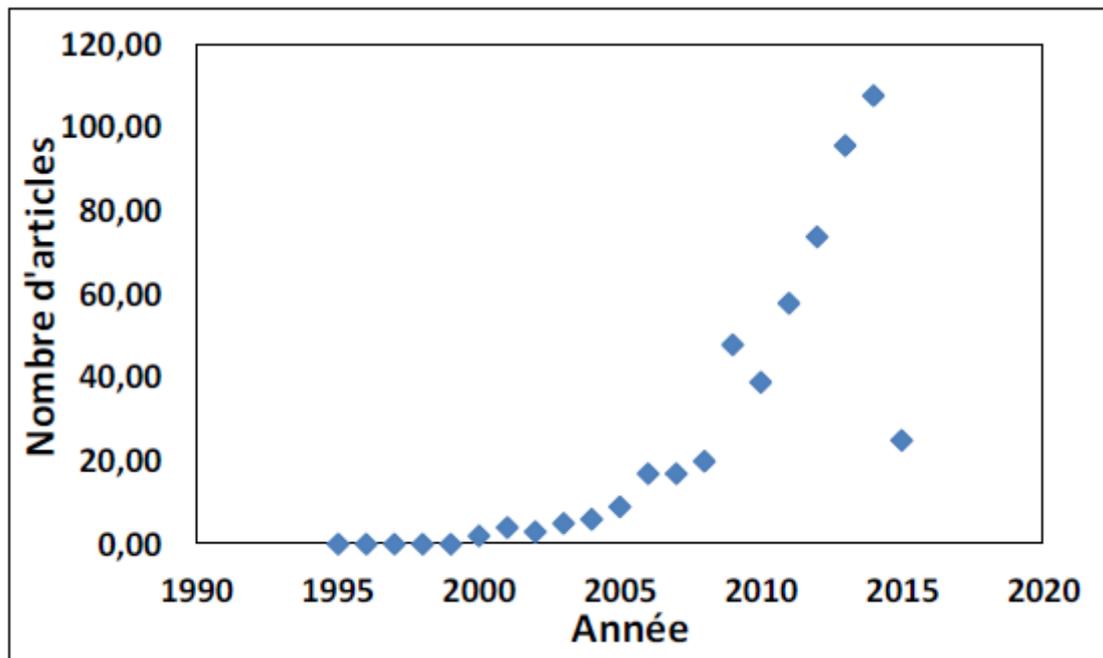


Figure I. 1 Nombre d'articles correspondant aux mots clefs « nanoparticule » et « catalyse hétérogène » sur SciScholar Finder. [8]

I.7.2. Les variétés allotropiques pour les oxydes de fer ou des ferrites :

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature, ils sont faciles à synthétiser et ont de faibles coûts. À ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes/hydroxydes de fer. Les trois polymorphes les plus étudiés, sont la magnétite (Fe_3O_4) de structure spinelle inverse, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure spinelle dérivé, et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure rhomboédrique. Un autre oxyde important est FeO de structure wurtzite. [9]

I.7.3. Définition des nano-ferrites :

La nanoferrite est un oxyde ferrimagnétique basée sur le fer comme élément métallique principal. Les nanoferrites doux utilisés pour leur perméabilité élevée ou leurs faibles pertes grâce à leur structure cristallographique cubique. [9]

I.7.4. Classification des ferrites :

Les propriétés magnétiques des ferrites résultent de l'interaction entre des ions métalliques occupant des positions particulières par rapport aux ions oxygène dans la structure cristalline des oxydes de fer. [10]

I.7.4.1. Structure Spinelle :

Une structure spinelle a une formule générale AB_2O_4 , dont « A » représente les cations divalents (M^{II}) et « B » représente les cations trivalents (M^{III}). La structure spinelle est basée généralement sur un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'ions oxygènes. Cette structure contient huit sites tétraédriques et quatre sites octaédriques.

Dans une structure spinelle directe, les cations de type A occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations de types B occupent la moitié des sites octaédriques.

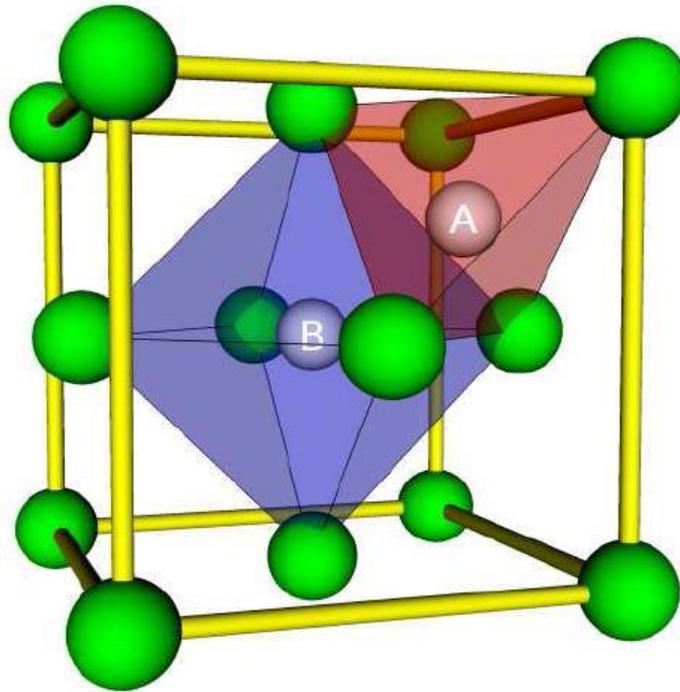


Figure I. 2 Structure spinelle

Dans une maille spinelle, le cation divalent (A) peut être un cation Mg^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Cd^{II} tandis que le cation trivalent (B) peut être un cation Al^{III} , Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III} . La position des cations de type (A) détermine la nature du spinelle, alors on parle d'un spinelle direct si les cations (A) occupent les sites tétraédriques et d'un spinelle inverse si les cations (A) occupent la moitié des sites octaédriques. Dans une structure inverse, on obtient des sites octaédriques de valence mixte, des cations divalents (A) et des cations trivalents (B). Le degré d'inversion γ , représente la fraction des sites octaédriques occupés par les cations (A). À longue distance, cette propriété de valence mixte en site octaédrique est favorable pour la conduction électronique.

La magnétite, Fe_3O_4 , est un oxyde de structure spinelle inverse. Deux types de cations de fer, 1 chargé (2+), le Fe^{2+} et 2 chargés (3+), le Fe^{3+} , par unité formulaire sont présents. Deux types de sites leurs sont accessibles : des sites tétraédriques « Td » entourés de quatre atomes d'oxygènes et des sites octaédriques « Oh » entourés de six atomes d'oxygènes. Les sites Td sont occupés par les cations Fe^{3+} et les sites Oh sont occupés par les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en alternance.

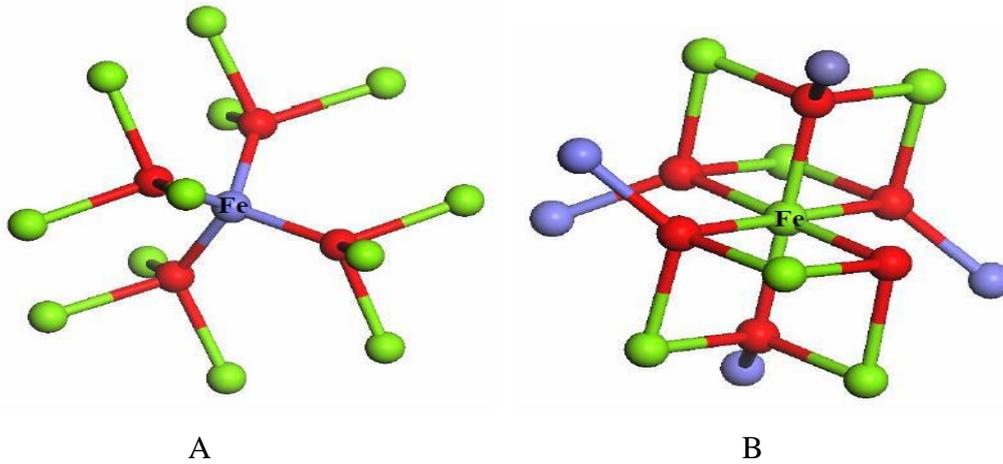


Figure I. 3Types des cations.

La maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, est une structure apparentée obtenue en supprimant les cations chargés $2+$. Les sites Td sont vacants ou partiellement occupés seulement. La transformation de la magnétite en maghémite est obtenue par calcination. La différence entre les deux variétés est l'absence des cations Fe^{2+} dans le cas de maghémite, car la fixation de l'oxygène en surface de magnétite entraîne la migration des cations Fe^{2+} vers la surface où ils s'oxydent en cations Fe^{3+} , c'est à l'origine de la création de lacunes cationiques au sein du matériau sans changer sa structure. On obtient alors la phase maghémite lorsque tous les cations Fe^{2+} sont oxydés en cations Fe^{3+} . La maghémite est un composé ferrimagnétique lacunaire de structure spinelle inverse. [10]

I.7.4.2. Structure Hexagonal :

Les ferrites de structure hexagonale (comme $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) possèdent une maille unitaire hexagonale complexe et appartiennent à des structures de magnétoplumbite. Ces structures ont la formule générale $\text{A}^{2+}\text{O}\cdot 6\text{B}_2^{3+}\text{O}_3$. Douze ions Fe^{3+} dans la maille élémentaire de la structure hexagonale sont disposés comme suit : neuf ions dans les sites octaédriques (six voisins O^{2-} les plus proches), deux ions dans les sites tétraédriques (quatre voisins O^{2-} les plus proches), et un ion dans les sites hexagonaux site (cinq voisins O^{2-} les plus proches). Les matériaux de ce type ont une forte direction magnétique uni-axiale, ce qui en fait des candidats appropriés pour les aimants permanents. [11]

Il existe six types de noms de ferrite hexagonale :

- (i) Ferrites de type M (par exemple, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, etc.),
- (ii) Ferrites de type Z (par exemple, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$,

- (iii) Ferrites de type Y (par exemple, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$,
- (iv) Ferrites de type W (par exemple, $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$,
- (v) Ferrites de type X (par exemple, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$,
- (vi) Ferrites de type U (par exemple, $\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$.

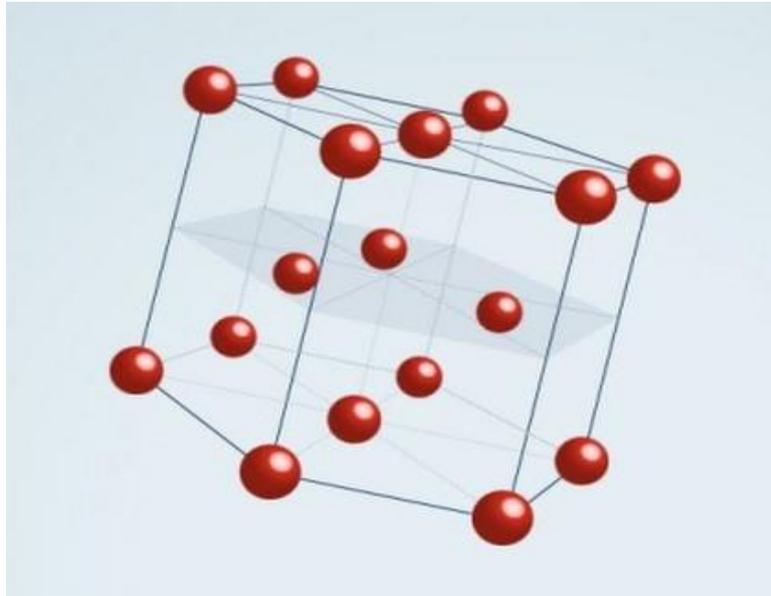


Figure I. 4 Structure hexagonale.

I.7.4.3. Structure Grenat :

Il existe une autre classe de ferrites, cette dernière est une structure appelée grenat, qui a la formule générale $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou deux unités de $\text{Me}_3\text{Fe}_2 (\text{FeO}_4)_3$ où Me représente le trivalent du métal de terre rare ou métal de terre rare magnétique telle que l'ytterbium. Dans la structure cristalline orthorhombique des grenats, les cations trivalents (y compris les métaux de terres rares et Fe^{3+}) occupent les sites tétraédriques, octaédriques ou dodécaédriques. Le moment magnétique net est antiparallèle aux ions de terres rares sur les sites dodécaédriques comme l'interaction entre les sites tétraédriques et octaédriques est antiparallèle les uns aux autres. La structure du grenat est l'une des structures cristallines les plus complexes car la structure entière est la combinaison de 4 unités de $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$. [12]

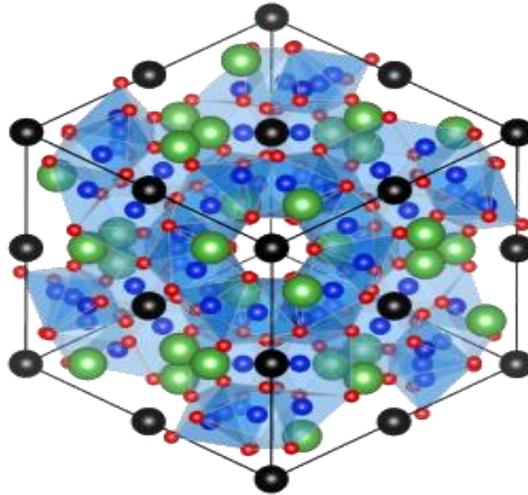


Figure I. 5 Structure grenat.

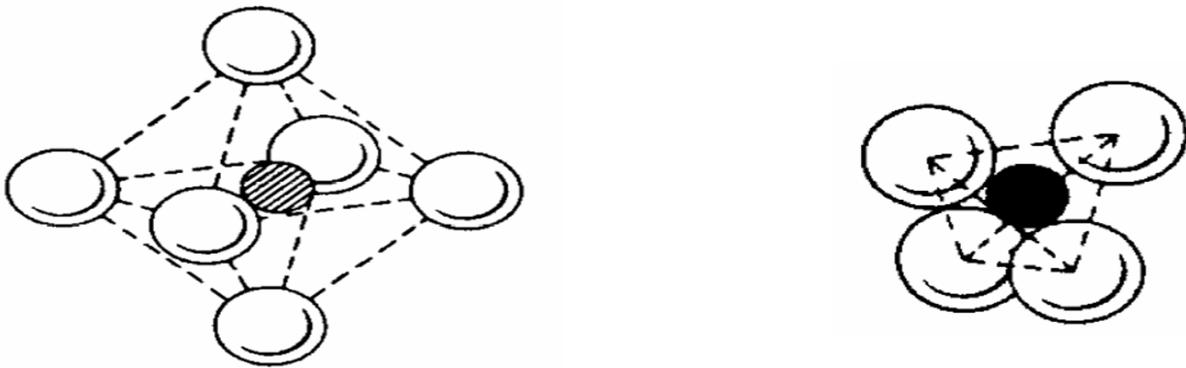


Figure I. 6 Site interstitiel octaédrique et Site interstitiel tétraédrique

I.7.5. Méthodes de synthèse spinelle ferrites :

Plusieurs méthodes existent permettant de synthétiser les ferrites, chacune présente des avantages et des inconvénients. Le choix repose sur l'aspect environnemental et économique des réactifs utilisés et sur les applications envisagées à base de leurs propriétés magnétiques et optiques. Parmi les principales méthodes :

- Méthode de microémulsion.
- Méthode sonochimique.
- Méthode non hydrolytique.
- Méthode solvothermale.

- Méthode de coprécipitation.
- Méthode sol-gel.
- Auto-combustion. [13]

I.7.5.1. La coprécipitation :

La Coprécipitation est une des méthodes de synthèse les plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché puis calciné pour obtenir les oxydes mixtes. [14]

I.7.5.2. L'Auto-combustions :

La technique d'auto-combustion est un moyen pratique d'obtenir un mélange homogène de ferrites de taille nanométrique. Le processus n'implique aucun ramassage d'impuretés et aucune perte de matière. C'est une méthode très simple et économique où aucune vitesse de chauffage ou de refroidissement spécifique n'est requise. C'est une technique de traitement à basse température et nécessite une durée de frittage plus courte. [15]

I.7.6. Applications des nanoferrites dans le domaine de l'adsorption :

Des études bibliographiques révèlent que les nanoferrites et leurs composites sont largement utilisés dans divers domaines tels que le médical, l'aéronautique, l'électricité, l'aimantation et l'adsorption [16]. Récemment, l'utilisation de nanoferrite dans le domaine de l'adsorption est devenue l'un des domaines d'intérêt émergents pour les chercheurs. Les nanoferrites et leurs composites affichent une grande attraction dans les applications de traitement des eaux usées. En règle générale, les principaux constituants de l'eau polluée sont les effluents d'eaux usées et les déchets industriels tels que les métaux lourds, les colorants, les produits chimiques organiques et inorganiques, etc. Des études révèlent que l'élimination des contaminants des eaux usées à l'aide de nanoferrites s'est avérée très efficace.

I.7.7. Adsorption de colorants par de nanoferrites :

Les eaux usées produites par les industries textiles augmentent proportionnellement à la demande croissante de produits textiles. Divers types de produits chimiques et de colorants ont été utilisés dans les industries textiles, qui sont les principaux pollueurs de l'eau. La plupart des colorants sont toxiques et cancérigènes pour la nature et les êtres humains. Des études récentes montrent que les nanoferrites et leurs composites ont le potentiel d'éliminer les colorants de l'eau polluée [17-18] comme mentionné dans le tableau I

Tableau I. 2 Différent types de nanoferrites et leur efficacité à éliminer les colorants.

Ferrite	Coating/Doping	Dyes	Degradation %	Adsorption capacity Qmax (mg/g)
CoFe ₂ O ₄		Congo Red	12,75	162,68
CoFe ₂ O ₄		Methyl Orange	7,35	94,46
CoFe ₂ O ₄	Chitosan	Congo Red	21,81	15,60
CoFe ₂ O ₄	Chitosan	Methyl Orange	18,73	66,18
NiFe ₂ O ₄		Congo Red	92,04	72,73
NiFe ₂ O ₄	PANI	Alizarin Red S	89	186

[19-20-21]

I.7.8. Les avantages de nanoferrite :

- Capacité d'adsorption élevée vis-à-vis de différents types de polluants par rapport aux adsorbants traditionnels.
- Forte tendance à éliminer les polluants à faible concentration.
- Puissant réducteur de toxicité pour les polluants à haut degré d'oxydation.
- Facilement séparable grâce à l'alimentation magnétique.
- Bonne activité antibactérienne.

I.7.9. Les inconvénients de nanoferrite :

- Faible stabilité dans un milieu de suspension.
- Moins de sélectivité envers divers polluants.
- De nature plus toxique.
- Moins d'interaction avec les polluants.
- Moins de stabilité temporelle. [22-23-24-25]

I.8. Adsorption :

I.8.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. Les chimistes travaillant sur des réactifs de très haute pureté savent bien la difficulté qu'il y a à éliminer les impuretés adsorbées sur la surface interne de leur montage. [26]

I.8.2. Types d'adsorption :

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.1. L'adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide. [27]

I.8.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique. [27]

I.8.3. Les domaines d'utilisation de l'adsorption :

L'adsorption est un traitement efficace pour l'industrie grâce à son coût faible et son efficacité de mise en œuvre. On la trouve dans plusieurs domaines tels que :

- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz.
- Industrie textile.
- Médecine.
- Décoloration et traitement des eaux.

I.8.4. Les Avantages de l'adsorption :

- Une grande utilisation sur une large gamme de substances.
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle.
- Possibilité de régénération à plusieurs fois.
- Facilité de mise en œuvre de fonctionnement.

I.8.5. Les inconvénients de l'adsorption :

- Nécessité d'essais préalable en laboratoire.
- Les risques de relargage (désorption).
- Non adapté aux traitements des effluents très chargés (saturation).

I.8.6. Types d'adsorbants :

La majorité des solides sont des adsorbants, mais seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Le choix d'un adsorbant dépend de quelques critères, à commencer par sa capacité d'adsorption (est elle-même en fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires) et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant (Ponec et *al.*, 1974). Ainsi, pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, on opte pour des adsorbants à grande surface et porosité et montrant une cinétique d'adsorption rapide.

I.8.7. Adsorbants industriels :

- Charbons actifs.
- Gels de silice.
- Zéolithes.
- Alumines activées.

I.8.8. Bio adsorbants à base de feuilles d'arbres :

- Feuilles brutes (non traitées).
- Feuilles carbonées (charbon actif).
- Feuilles traitées.

Chapitre II

Matériels et méthodes

❖ Introduction :

Cette partie englobe la présentation des produits utilisés, des méthodes d'élaboration des nanomatériaux, la méthode d'analyse utilisée pour nos traitements, ainsi que la méthodologie adoptée pour mettre en évidence les capacités d'adsorption des nanoferrites étudiées.

- Préparation de colorant et nanoferrite.
- Protocoles expérimentaux de traitement.

II.1. Matériels et méthodes :

Le matériel et les produits utilisés pour la réalisation de la partie expérimentale, sont présentés ci-dessous.

II.1.1. Produit :

AG25, Acide citrique, nitrate de fer monohydraté, nitrate de baryum, solution tampon.

II.2. Préparation des solutions aqueuses de colorant :

Des quantités de colorant AG25 sont pesées et diluées dans de l'eau distillée afin de préparer la concentration voulu. Ceci est suivi par une agitation magnétique dans une atmosphère obscure.

II.3. Préparation des nanoferrites de Baryum :

Pour la préparation des nanoferrites de Baryum, on a pris :

- Une masse donnée de nitrate fer III nonahydraté ($\text{Fe N}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- Une masse donnée de nitrate de baryum ($\text{Ba N}_2\text{O}_6$),
- Une masse donnée d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Le mélange des trois masses a été dissous dans un minimum d'eau distillée, puis on a ajusté le pH de la solution entre 5 et 6 avec une solution d'ammoniaque (HN_4OH).

La solution a été chauffée dans une plaque chauffante avec agitation jusqu'au obtenir un gel. Ce chauffage a été suivi par une auto-combustion complète pour avoir une poudre.

II.4. Adsorption d'AG25 sur les nano- BaFe_2O_4 :

Les nanoferrites de BaFe_2O_4 synthétisées par l'auto-combustion ont été utilisées dans l'adsorption du colorant organique AG25.

L'étude de l'adsorption d'un colorant anionique AG25 par les nanoferrites a été effectuée en suivant la technique du réacteur fermé (batch). L'efficacité d'adsorption de ce colorant a été

testée en fonction du temps de contact, du pH, de la concentration initiale du colorant et des nanoferrites et de la température. L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée déterminée. À la fin de l'adsorption, la suspension a été centrifugée dans une centrifugeuse (CENTURION SCIENTIFIC- LTD) à une vitesse de 6000 rpm pendant 10 min. Le surnageant obtenu est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible (spectrophotomètre UV/Vis (OPTIZEN 2120) à une longueur d'onde de 643 nm.

La quantité d'adsorption notés q_t (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'instant t par un matériau. Elle est définie par l'équation suivant :

$$q = \frac{[C_0 - C_t]}{m} \cdot V \quad \text{EQ.II.1}$$

Par la suite le pourcentage d'élimination est calculé par la formule :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad \text{EQ.II.2}$$

Avec : C_0 est la concentration initiale de la solution (mg L^{-1}), C_e est la concentration à l'équilibre de la solution (mg L^{-1}), C_t est la concentration à l'instant t de la solution (mg L^{-1}), m est la masse initiale d'adsorbant (g), V est le volume de la solution (L).

II.5. Cinétique d'adsorption de l'AG25 :

Une quantité donnée de nano- BaFe_2O_4 est introduite dans 50 ml de solutions d'AG25. La concentration initiale de l'AG25 utilisée est de 30 mg.L^{-1} , tandis que la quantité du nano adsorbant est de 0,4 g. L'étude cinétique a été effectuée sans ajustement du pH. Les suspensions ont été agitées pour une durée de 5, 10, 15, 20, et 30. minutes. Le surnageant obtenu après centrifugation a été filtré puis analysé à l'aide du spectromètre UV visible à une longueur d'onde de 660 nm.

II.6. Effet de pH :

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et la même concentration initiale en colorant. Les valeurs du pH varient de 1,2 à 12. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

II.7. Effet de la température :

L'effet de la température sur l'adsorption de l'AG25 a été étudié en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et la même concentration initiale de l'AG25. Les expériences d'adsorption ont été réalisées sans ajustement du pH dans une chambre thermostatée. L'étude de l'adsorption a

été faite pour les températures suivantes : 20, 40 et 59,9°C. Le temps de contact pour chaque solide correspond à celui de l'équilibre.

II.8. Effet de la concentration initiale de l'AG25 :

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'AG25 a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide mentionnés précédemment. Les expériences d'adsorption ont été menées sans ajustement du pH. La concentration initiale du colorant est comprise entre 5 mg.L⁻¹ et 30 mg.L⁻¹. Les échantillons obtenus après centrifugation ont été analysés par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 643 nm.

II.9. Les isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont utilisés pour définir la relation mathématiques entre la concentration d'adsorbat à la phase liquide et celle à la phase solide à l'équilibre et à une température constante. [29]

Il existe différentes classes d'isothermes d'adsorption [30-31-32] basée sur leur forme et leur pente initiale (varie selon le couple adsorbant/adsorbat), qui ont été classées par Giles et Coll en quatre classes principales suivantes :

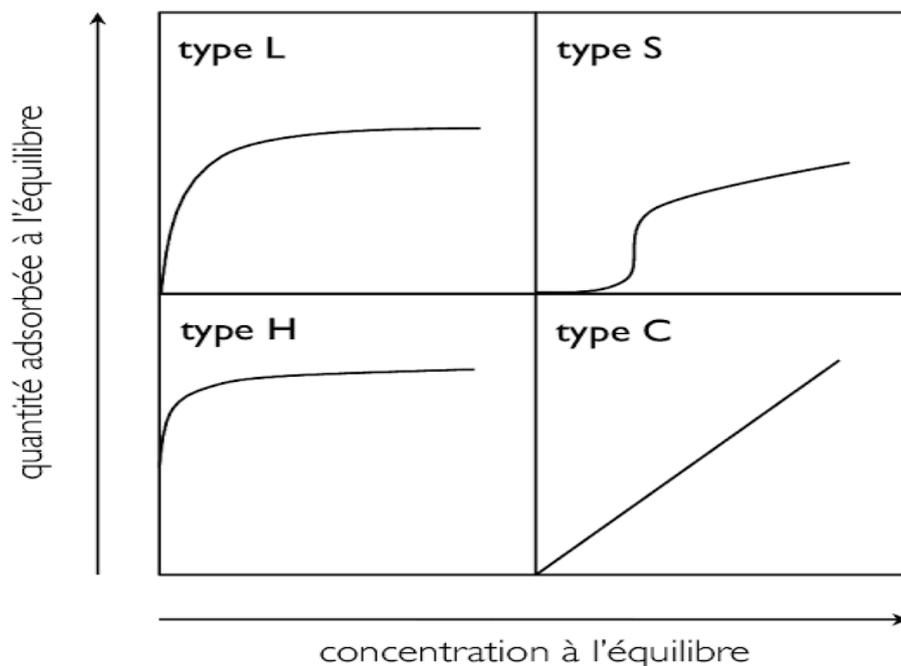


Figure II 1 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll (1960). [33]

- II.9.1. Classe L (Langmuir) :** Une concavité tournée vers le bas est présentée par les isothermes de cette classe, qui traduit une diminution des sites libres par rapport à la progression de l'adsorption. Elles sont observées lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Ces isothermes sont obtenues quand l'interaction entre la surface de soluté et le solvant est inférieur à celle entre le soluté et l'adsorbant. [34]
- II.9.2. Classe S (Sigmoide) :** Une concavité tournée vers le haut est présentée par les isothermes de cette classe, qui traduit que les molécules adsorbées attirent d'autres molécules et se tissent les unes contre les autres (Van Der Waals). Elles sont observées lorsque l'interaction entre la surface de soluté et le solvant est supérieur à celle entre le soluté et l'adsorbant. [35]
- II.9.3. Classe H (Haute affinité) :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, Une quantité importante du soluté est adsorbée à concentration à peu près nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène est observé lorsque le soluté possède une grande affinité avec l'adsorbant.
- II.9.4. Classe C (Partition constante) :** Les isothermes montrent une linéarité qui décrit que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption (compétition entre le soluté et le solvant pour occuper les sites de l'adsorption). [32]

II.10. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Un certain nombre de modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isotherme d'adsorption et quantifier la relation entre q_e et C_e , dont les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

II.10.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est utilisé lorsque l'adsorption se produit sur des sites d'adsorption énergiquement équivalentes en monocouche, qui peuvent avoir qu'une seule molécule par site sans une interaction entre les molécules adsorbées. [36-37] Ce dernier décrit les isothermes de type L en phase liquide selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{EQ.II.3.}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_{max} : quantité maximale adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($mg.g^{-1}$).

K_L : constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$).

C_e : concentration à l'équilibre en phase liquide ($mg.L^{-1}$).

La constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, plus elle est élevée l'affinité est forte.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} . K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{EQ.II.4.}$$

Une autre caractéristique importante de l'isotherme de Langmuir selon Ahou et Coll, C'est R_L un paramètre d'équilibre qui est une constante sans dimension donnée par :

$$R_L = \frac{1}{[1+K_L . C_0]} \quad \text{EQ.II.5.}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale maximale d'adsorbat.

K_L : constante d'adsorption de Langmuir ($L.mg^{-1}$).

II.10.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle valable que dans les domaines de faible concentration sans prévoir la capacité maximale d'adsorption, il permet de modéliser les isothermes d'adsorption sur des surface hétérogènes, dont les sites d'adsorption ne sont pas équivalents. [38]

L'expression mathématique relative à ce modèle est donnée par :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{EQ.II.6.}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($mg.g^{-1}$).

K_F : coefficient de Freundlich ($L.g^{-1}$).

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

n : constante de Freundlich.

K_F et n sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et aussi de température. Leur détermination se fait par :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{EQ.II.7.}$$

II.11. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Pour modéliser la cinétique d'adsorption, généralement les modèles les plus cités dans la littérature sont : le modèle pseudo premier ordre et le modèle pseudo second ordre. [39]

II.11.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre de Lagergren [12] est représenté par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{EQ.II.8.}$$

Avec :

q_e , q_t : quantité de soluté adsorbé respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg.g⁻¹).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min⁻¹).

t : temps (min).

Cette expression représente une cinétique de pseudo premier ordre pour la réaction d'adsorption.

II.11.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :

Le modèle cinétique de pseudo second ordre de Ho et McKay [40] est représenté par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{EQ.II.9.}$$

q_e , q_t : quantité de soluté adsorbé respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg.g⁻¹).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (min⁻¹).

t : temps (min).

Cette expression représente une cinétique de pseudo second ordre pour la réaction d'adsorption, après linéarisation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{EQ.II.10.}$$

II.12. Thermodynamique de l'adsorption :

Les paramètres thermodynamiques : énergie libre de Gibbs (ΔG°), variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption. [41]

L'énergie de Gibbs (ΔG°) (Kj.mol^{-1}) de la réaction d'adsorption peut être déterminée par :

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) \quad \text{EQ.II.11.}$$

Où :

K_d : constante d'équilibre thermodynamique.

T : température absolue.

R : constante universelle des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Selon Tran et Coll, la constante d'équilibre thermodynamique est calculée par :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{EQ.II.12.}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{EQ.II.13.}$$

La relation thermodynamique de l'équation (EQ II.14) associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Vant'Hoff (EQ II.12) permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation (EQ II.13)

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{EQ.II.14.}$$

II.13. Analyse spectrophotométrique UV/Visible (Loi de Beer-Lambert)

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur L de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ϵ l'épaisseur de la cuve. [42]

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon L C \quad \text{E.Q.II.15.}$$

Avec:

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : Intensité du faisceau émergent et incident

ε: Coefficient d'extinction moléculaire.

L : Epaisseur de la cuve.

II.14. La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage de l'AG25 ($\lambda_{\max} = 642 \text{ nm}$) a été établit par les absorbances (mesurer par le spectrophotomètre) des solutions ayant des concentrations molaires d'AG25 variant de 5 μM à 100 μM .

Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau (II.1) Et représentés graphiquement sur la figure (II.2).

Tableau II. 1 les résultats d'absorbance

[AG25] μM	100	40	20	10	5
Abs	1,036	0,414	0,209	0,098	0,033

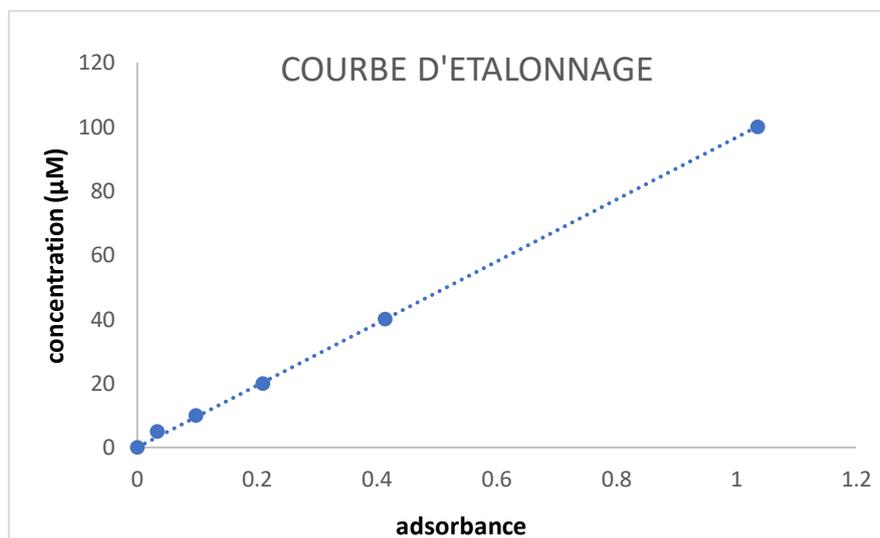


Figure II 2 Courbe d'étalonnage.

$$y=96,95 X$$

$$\text{EQ.II.16}$$

La droite obtenue représente la proportionnalité entre la concentration et l'absorbance d'acide vert 25. Cette droite représente un bon ajustement linéaire à cause de son coefficient de corrélation qui est de 0.9997. L'équation correspondante a cette droite, est utilisé pour déterminer la concentration d'AG25 à l'instant t au cours de l'adsorption.

II.15. Point de charge zéro pH_{pzc} :

Le pH_{pzc} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferrero-Garcia et al et Sontheime et al. [43-44]

Protocole :

On met en contact dans différents béchers fermés une masse de 0.015g de nano- BaFe_2O_4 avec un volume de 50 ml d'une solution de NaCl (0.01M), après l'ajustement de leurs pH (de 2 à 12) par l'ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH 0.1 M) et l'acide chlorhydrique (HCl 0.1 M). [45] Après 48 heures d'agitation, le pH final est mesuré. On trace le pH final en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le PZC du matériau.

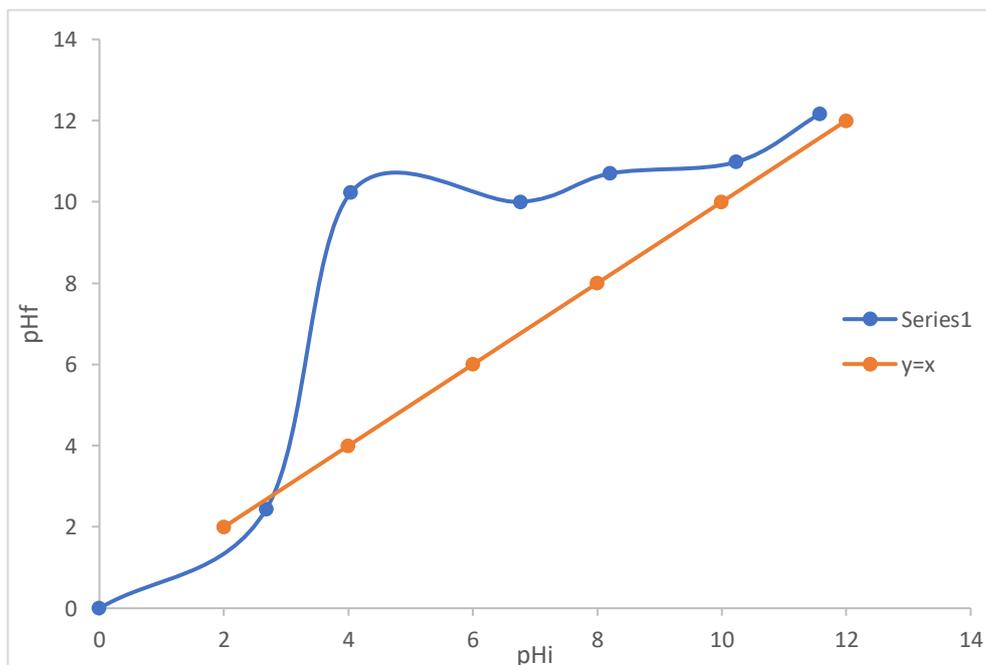


Figure II 3 Détermination de PZC.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, il est judicieux de déterminer le point de charge nulle PZC de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{PZC}$; des anions est favorisé à $\text{pH} < \text{PZC}$. Pour le nano-adsorbant utilisé dans cette étude la valeur de PZC est de 2,4.

Chapitre III

Résultats et discussions

❖ Introduction :

Les matériaux obtenus (BaFe_2O_4), peuvent présenter des propriétés adsorbantes très intéressantes. Pour confirmer cela, des travaux ont été menés au laboratoire afin de répondre à cette question. Les expériences en mode batch ont été menées dans l'isolation totale et dans l'obscurité absolue afin d'éliminer toute intervention du milieu extérieur, particulièrement la chaleur, la matière et la lumière. Ces travaux étaient basés sur l'élimination du colorant AG25. Les paramètres régissant l'adsorption de ces molécules en présence des matériaux ont été recherchés afin d'optimiser le taux d'élimination des polluants. Nous avons ciblé des paramètres d'usage tels que : le temps de contact, la dose du matériau, le pH, la température du milieu et la dose d'adsorbant.

III.1. Effet de temps d'équilibre :

L'adsorption de l'AG25 par notre matériau (nano- BaFe_2O_4) en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 50 ml de la solution d'AG25 en présence d'une quantité de 0,4 g de nano- BaFe_2O_4 à une température ambiante constante (25 °C) ont été préparés. La figure (III.1) résume les résultats de l'élimination de colorant en fonction du temps de contact (taux de décoloration en fonction du temps).

On constate d'après La figure (III.1) que le taux d'élimination d'AG25 par le nano-adsorbant augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de 30 mn où ce pourcentage ne change plus. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant-adsorbat de 30 min, temps supposé suffisant pour ce système On constate d'après la figure (III.1) que le taux d'élimination d'AG25 par les nano-ferrites augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de 30 min où ce pourcentage ne change plus. [46-47]

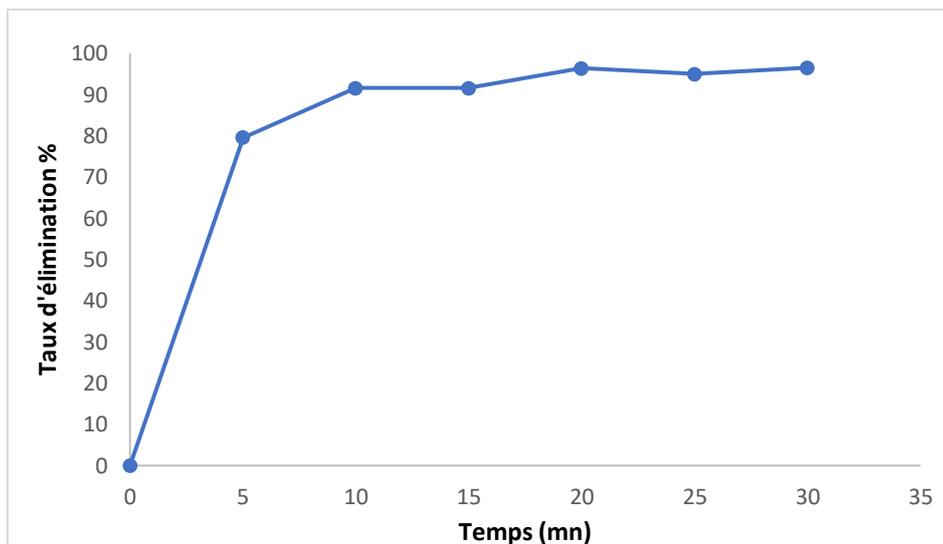


Figure III. 1 Taux d'élimination de l'AG25 en fonction du temps.

La présence de deux phases cinétiques est justifiée par la saturation des sites d'adsorption du matériau. En effet, dès que les pores de ce dernier sont comblés par les molécules de colorant, un équilibre liquide-solide est établi. [48-49]

III.2. Effet de la dose :

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contenant 50 ml de la solution de concentration connue d'AG25 ont été ajoutés respectivement des masses de 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 et 0,4 g de l'adsorbant. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure (III.2)

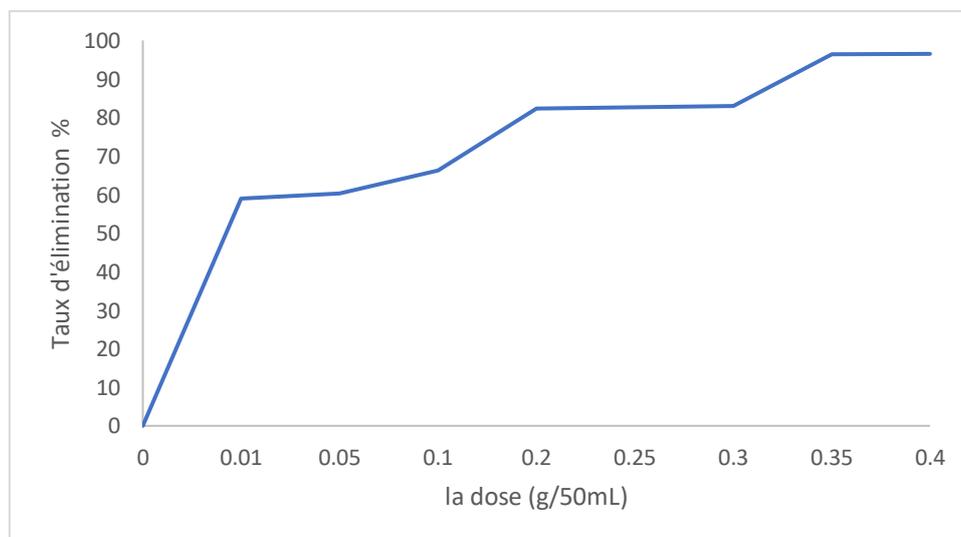


Figure III. 2 Effet de la dose sur l'adsorption de l'AG25 par NB.

Il est constaté que plus la dose de l'adsorbant augmente plus l'élimination du colorant est prononcée. En effet, cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse d'adsorbant [50-51-68-69].

Bien que les sites d'adsorption soient disponibles, ils continuent à augmenter par l'augmentation de la masse d'adsorbant, la fixation des molécules sur les pores continue mais à une certaine dose, elle se stabilise autour d'une concentration à l'équilibre généralement proche du zéro. [50-51]

III.3. Effet du pH :

III.3.1. Sans traitement :

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. C'est un paramètre de taille pour la détermination de l'adsorption des colorants cationiques et anioniques. [46-47-52] Car ces derniers se fixent via une charge surfacique qui varie en fonction du pH. Pour ce faire, le protocole suivant a été appliqué : dans une série de béchers, 50 ml de solution de colorant ont été introduites afin de leur imposer des pH appropriés pour des milieux acide ou basique. Après centrifugation, le surnageant est analysé par UV/vis afin de déterminer la concentration à l'équilibre en colorant. Avant de déterminer l'effet de pH avec traitement (Figure III.4) on a fait des expériences témoins (AG 25 seul + variation des pH), les résultats obtenus sont montrés dans la figure III.3 suivante :

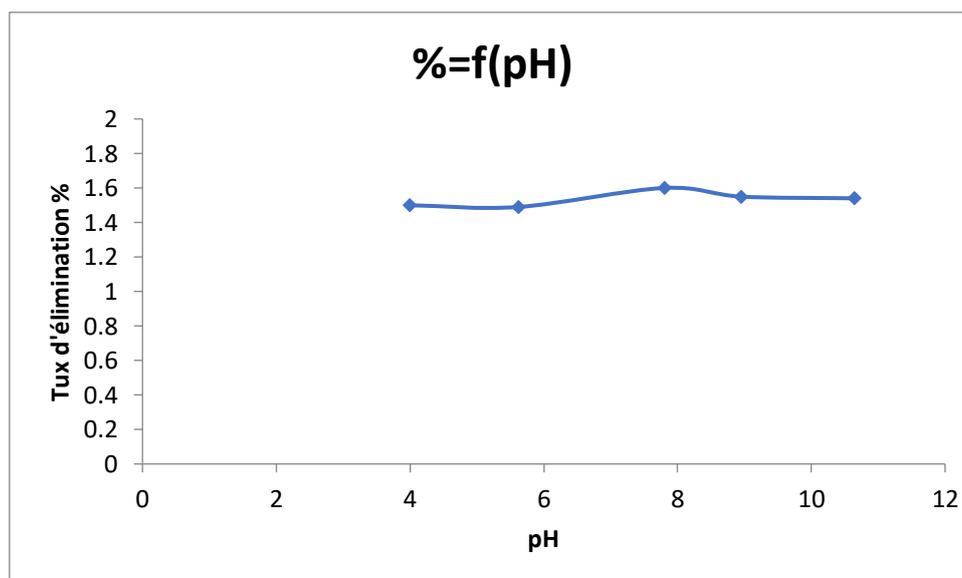


Figure III. 3 Effet de pH sur la décoloration (sans traitement).

La figure (III.3) montre que le pH n'a aucun effet sur l'absorbance de l'AG25 seul en solution aqueuse à 642 nm.

III.3.2. Avec traitement :

Dans cette étape on prend la solution du mélange (une dose optimale de nanoferrite avec un volume d'AG25 avec une concentration optimale). On utilise NaOH pour augmenter le pH et H₂SO₄ pour le diminuer.

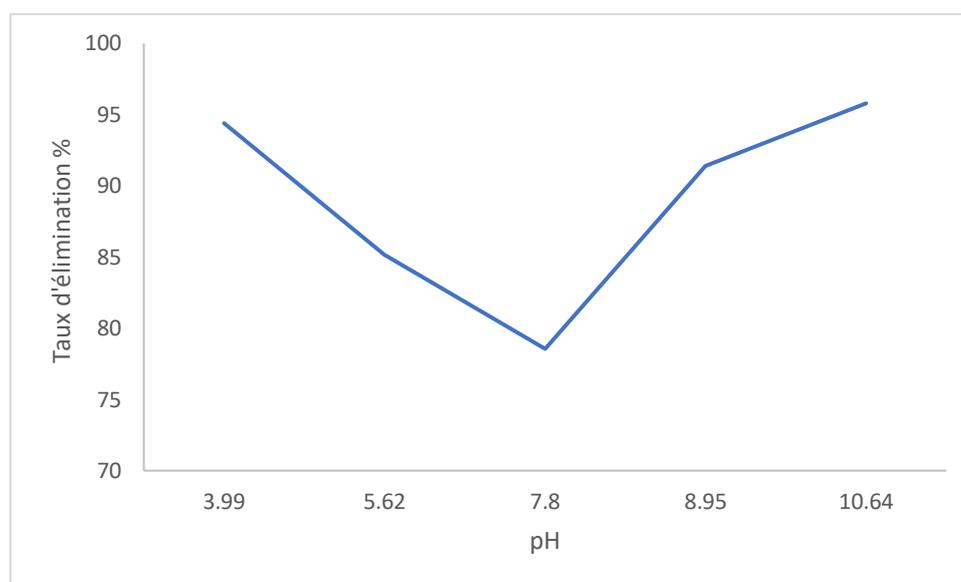


Figure III. 4 Effet de pH sur la décoloration (avec traitement).

La figure (III.4) montre que le pH influe sur l'absorbance de l'AG25. En effet, la décoloration est satisfaisante aux pH proche de 4 et 10,6 alors que de 5,62-8,2 du pH est défavorable au traitement.

III.4. Effet de la température :

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [53-54-55-56]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbé.

Afin de déterminer si la température influe sur l'adsorption de colorant, On réalise trois expériences d'adsorption (50 ml d'AG25 + dose optimale de NB pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment) avec des températures différentes (40 et 60 c°) à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La figure (III.5) montre les résultats obtenus

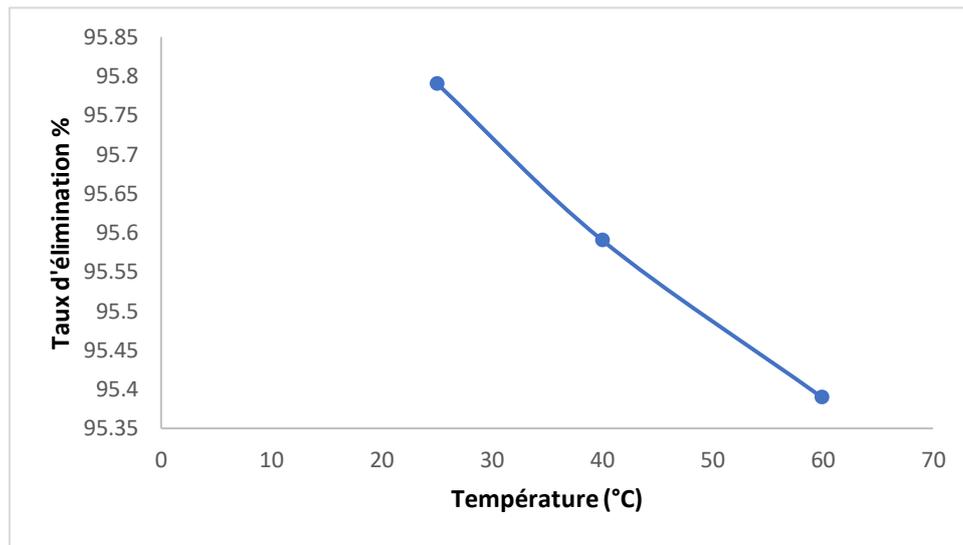


Figure III. 5 Effet de température sur l'adsorption d'AG25.

La figure (III.5) nous montre une légère variation (diminution) du taux d'élimination d'AG25 avec l'augmentation de la température par le système étudié.

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du colorant. La diminution constatée avec l'augmentation de la température est en accord avec un processus exothermique.

III.5. Étude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques : (ΔG°), (ΔH°) et (ΔS°), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption.

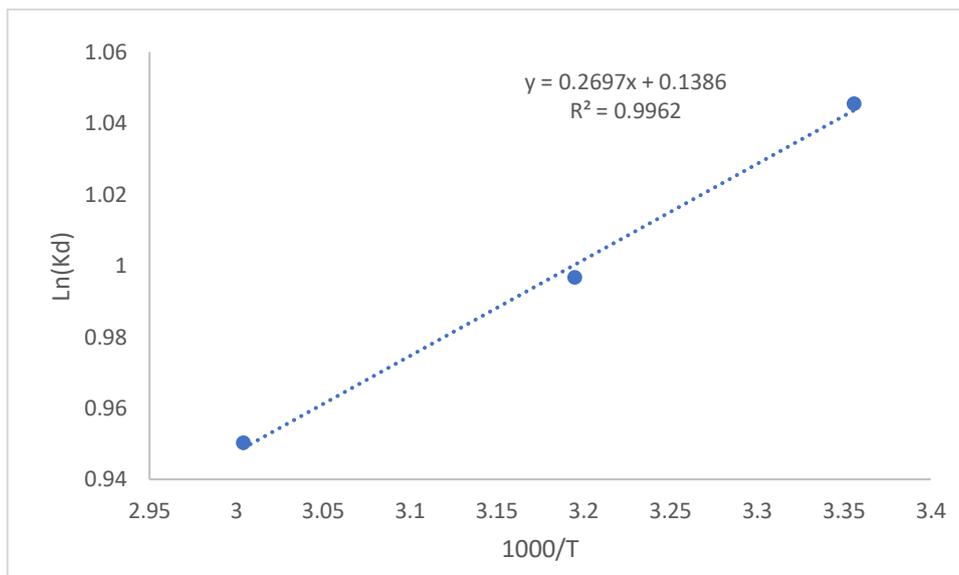


Figure III. 6 Etude thermodynamique.

Tableau III 1 Etude thermodynamique.

Nano-BaFe ₂ O ₄	ΔG° (KJ/mol)	25°C	-2,590
		40°C	-2,594
		59,9°C	-2,630
	ΔH° (KJ/mol)	-2,242	
	ΔS° (KJ/molK)	1,152	

L'examen de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$).

La valeur négative de ΔH montre que les réactions sont exothermiques ($\Delta H < 0$). La valeur de la chaleur d'adsorption obtenues confirme bien que les interactions avec l'AG25 sont de nature physique (adsorption physique ($\Delta H < 50$ kJ/mol)). [58] [67]

Avec une valeur d'entropie trop faible qui nous informe que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [57].

On remarque aussi que ΔG° augmente avec l'augmentation de la température de la solution : on déduit qu'aux hautes températures le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les basses températures (25°C), un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une grande capacité d'adsorption [59-60].

III.6. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Ils sont modélisés par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0.99.

Nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant dans une série de béchers avec des solutions filles connues de concentration qui varient entre 5 à 80 mg/L. Les

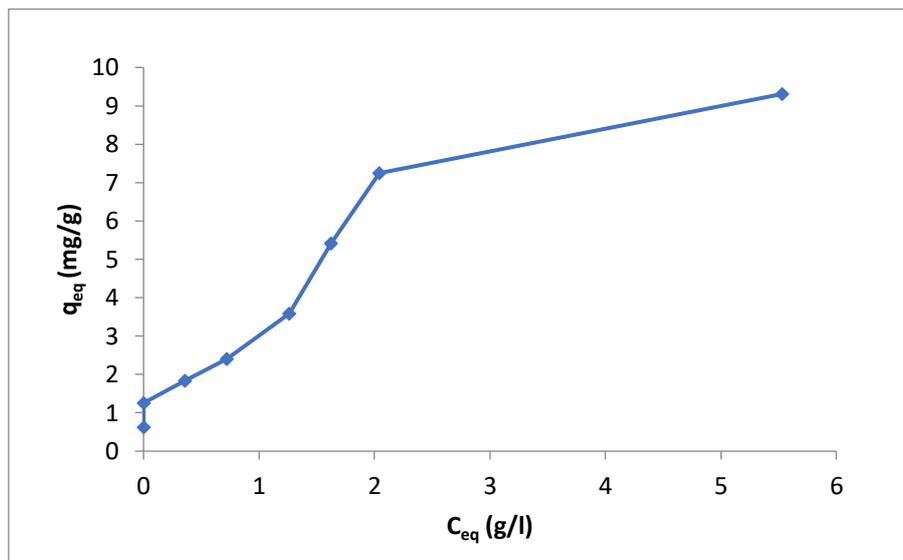


Figure III. 7 Isothermes d'adsorption d'AG25 par NB.

mélanges ont été agités pendant les temps d'équilibre déterminé auparavant avec tous les paramètres optimaux. Ensuite on a tracé $Q_e = f(C_{eq})$. Les résultats sont représentés graphiquement dans les figures III.7

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme NB) avec une saturation progressive des sites d'adsorption et deux phases qui sont :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée d'AG25 augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption d'AG25.

Pour les isothermes de type L, on a appliqué les deux modèles de Langmuir et Freundlich, Les paramètres de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans les tableaux III.3 et III.4 et représentés graphiquement sur les figures III.8 et III.9.

Tableau III 2 Isothermes d'adsorption d'AG25 par NB (Langmuir).

Le modèle	L'équation	b (mg/g)	K (L/mg)	R ²	R _L
Langmuir	0,168x + 0,1163	8,809	0,676	0,935	0,047

Tableau III 3 Isothermes d'adsorption d'AG25 par NB (Freundlich)

Le modèle	L'équation	n	K (L/mg)	R ²
Freundlich	0,06242x + 1,1746	1,602	3,237	0,9882

III.6.1. Langmuir :

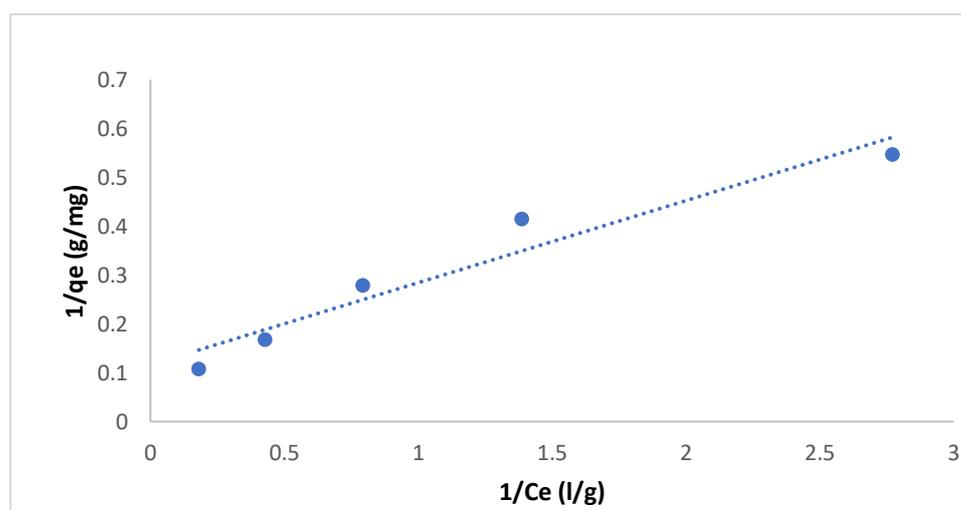


Figure III. 8 Modèle de Langmuir

III.6.2. Freundlich :

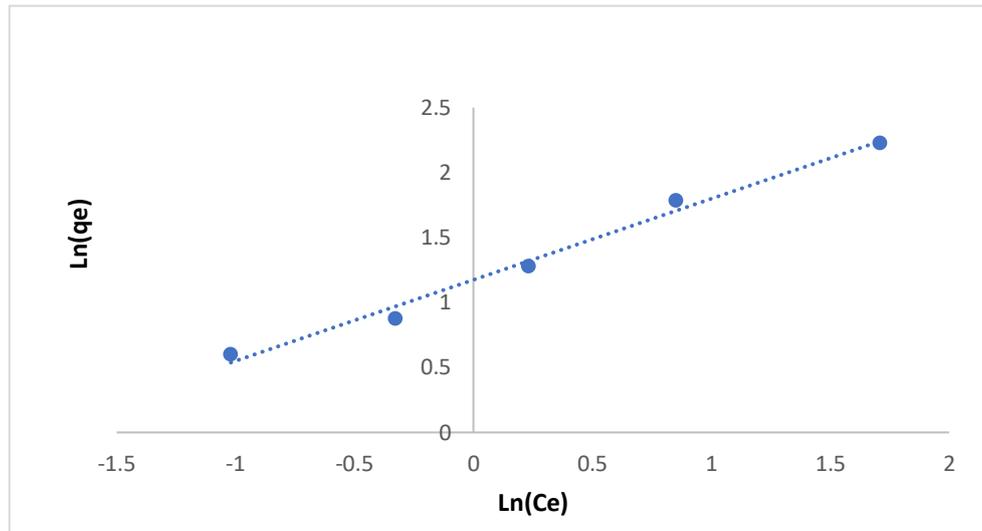


Figure III. 9 Modèle de Freundlich

La linéarité des droites des figures (III.9) avec un coefficient de régression $R^2 > 0.9$ montre que le système étudié suit le modèle de Freundlich. Avec une adsorption favorable ($1/n < 1$).

III.7. Cinétique d'adsorption :

Deux modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour le NB. La cinétique d'adsorption d'AG25 sur le NB a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre). La représentation graphique de deux modèles de cinétique pour l'élimination d'AG25 par le NB sont dans les figures (III.10) et (III.11), et les résultats de cinétique sont regroupés sous forme tabulaire tableau (III.2).

III.7.1. Pseudo premier ordre :

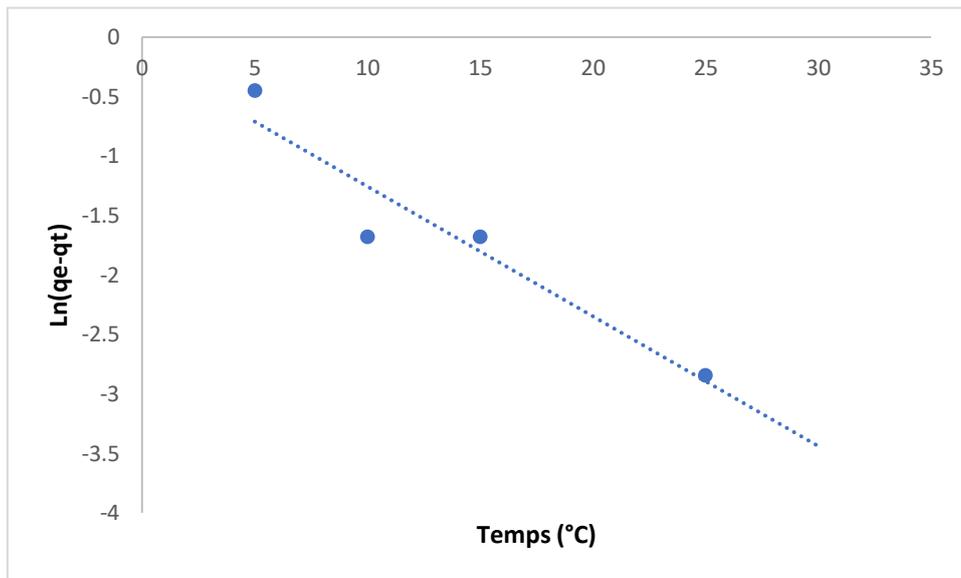


Figure III. 10 Représentation graphique de la cinétique d'adsorption pseudo premier ordre

III.7.2. Pseudo second ordre :

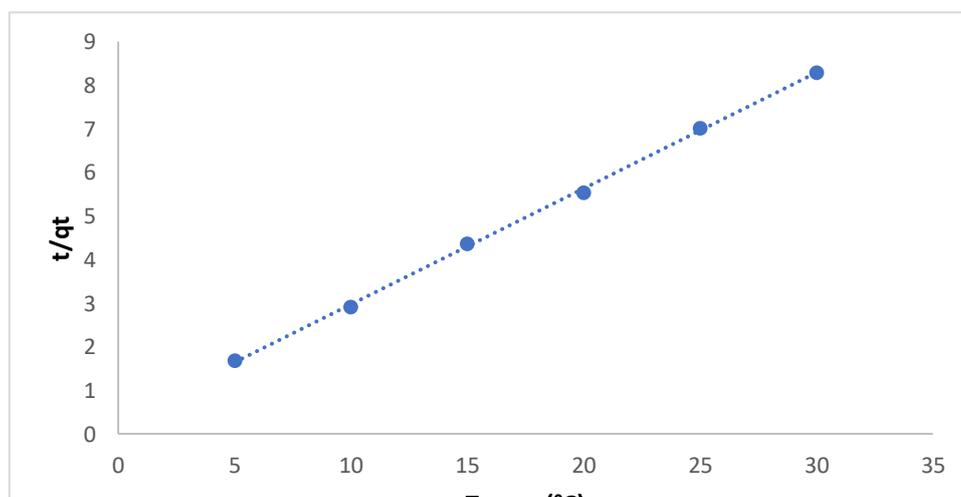


Figure III. 11 Représentation graphique de la cinétique d'adsorption pseudo second ordre.

Tableau III 4 Les résultats de cinétique.

Pseudo premier ordre	q_e (mg.g ⁻¹)	0,848
	K_1	0,1092
	R^2	0,9077
Pseudo deuxième ordre	q_e (mg.g ⁻¹)	3,7608
	K_2 (mg/g.min)	0,2268
	R^2	0,9993

L'ajustement linéaire du pseudo-premier ordre ne convient pas pour notre système, vu le coefficient de corrélation de l'ordre 0.90. Par contre le tracé de t/qt en fonction de t donne une droite avec un coefficient de régression $R^2= 0,99$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique pour le système étudié. Les résultats de la cinétique d'adsorption d'AG25 rapportés dans de travail récent pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente conformément les données expérimentales dans beaucoup de cas [63-64-65-66]. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [61-62].

Conclusion générale

Le problème de traitement des eaux de manière efficace et peu coûteuse est fréquemment soulevé par les scientifiques et les industriels. Toutes les expériences que nous avons menées au cours de ce travail par rapport aux nanoferrites (nano-BaFe₂O₄) élaborées au laboratoire (STEVA) ont porté sur le traitement d'un colorant anthraquinonique, l'AG25. Nous avons appliqué l'adsorption par les nano-BaFe₂O₄ au colorant anionique dans une chambre fermée à la lumière et tout cela pour éviter toute interaction avec l'environnement extérieur. L'adsorption de l'AG25 a été effectuée en fonction du temps, pH et la concentration initiale du colorant et des nanoferrites et de la température. Le pH du milieu est un paramètre qui affecte aussi bien l'état de l'AG25 que la charge superficielle des solides. C'est un facteur déterminant qui conditionne le choix de l'adsorbant. L'étude de l'effet du pH sur la rétention du polluant a montré une nette amélioration de la capacité d'adsorption en milieu acide et basique. Le pH neutre (7,8) est défavorable au processus fixation. L'effet de la température a révélé une interaction AG25-nano-BaFe₂O₄ de nature exothermique. L'étude cinétique a montré que l'adsorption de l'AG25 est relativement rapide. Elle est tributaire de la nature hétérogène de la surface des solides et de leurs propriétés physico-chimiques. Le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du colorant à la surface du nano adsorbant. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99 et une capacité d'adsorption empirique approximativement égale à l'amplitude théoriquement calculée. Les isothermes d'adsorption établies ont montré que l'adsorption est en parfaite corrélation avec le modèle de Freundlich qui suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. L'étude a révélé un coefficient de corrélation de 0,98 et une capacité d'absorption de 8,80 mg/g. Le traitement a été réalisé dans le respect de ces critères : 30 minutes pour le temps d'équilibre des colorant-nano-ferrites de cobalt avec une concentration de 30 g/l, et pour le pH un optimal de 10,64. Un taux de décoloration de 95% a été obtenu. Ces résultats ont prouvé une bonne efficacité, encourageante en confirmant que les nano ferrites à structure spinelle ont un pouvoir d'adsorption prometteur et très élevé dans le traitement des effluents. Et ce n'est qu'une petite voie quelque peu modeste, centrée sur un coût moindre à développer dans notre laboratoire.

En perspective, le contrôle de la charge superficielle est un paramètre important à explorer dans le futur, par la modification progressive des nanoferrites par dopage avec des éléments adaptés. Une étude en régime dynamique permettra de mieux se rapprocher aux conditions de traitement réel afin d'envisager une future application de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels. L'étude de la régénération de la surface des nanoadsorbants ou l'incorporation d'une étape de dégradation ou photodégradation des polluants organiques seront aussi envisagées comme suite légitime à ce travail.

❖ Référence :

- [1]. Lee J-W, Choi S-P, Thiruvengkatachari R, Shim W-G, Moon H: Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments* 2006; 69:196-203.
- [2]. Yassine BENTAHAR. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. 2016. UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences. Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées
- [3]. Guivarch E: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-fenton": Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, 2004,
- [4]. Bio-Polymer Based Transition Metal Nano Ferrite Composites: Synthesis, Characterization and Adsorption Behaviour. (2015) Mr. Mukesh Kumar. FACULTY OF TECHNOLOGY AND SCIENCES LOVELY PROFESSIONAL UNIVERSITY PUNJAB. 2015.
- [5]. Kharisov, B. I., Dias, H. R., & Kharissova, O. V. (2014). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [6]. Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
- [7]. Wohlfarth, E.P. (1980) *Ferromagnetic materials*. North-Holland Publishing Company: Amsterdam.)
- [8]. Nabil Tabaja. Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux. *Chimie analytique*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2015. Français. NNT : 2015PA066315. tel-01255306
- [9]. R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris, 1999, pp :661-679.
- [10]. Richard LEBOURGEOIS. Docteur de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Responsable des Etudes Ferrites et Diélectriques à Thales Research&Technology, Palaiseau, France, 10/02/2014].
- [11]. E. C. Snelling, *Soft Ferrites Properties and Applications*, Iliffe Book Ltd., London (1969). (4. A-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1222 (2007)) (10. A. S. Teja and P.-Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55, 22 (2009).
- [12]. M. M. Hessien, M. Radwan, and M. M. Rashad, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78, 282 (2007).)
- [13]. U. Ozgur, Y. Alivov, and H. Morkoc, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20, 789 (2009).
- [14]. J. Brinker, G. W. Scherer, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, Sol-gel science Academic Press, (1990).

- [15]. Présentée pour l'obtention du titre de : DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE Spécialité : Chimie du Solide Par : Pierre Venturini Soutenance publique le 15 Décembre 2017 à Nancy.
- [16]. *Advances in Materials Physics and Chemistry*-Vol.3 No.2 (2013), Article ID:32643,8 ; pages DOI:10.4236/ampc.2013.32014
- [17]. Mohapatra, M., & Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8).
- [18]. Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., & Alkaim, A. F. (2014). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [19] Kaur, H., Singh, J., & Randhawa, B. S. (2014). Essence of super paramagnetism in cadmium ferrite induced by various organic fuels via novel solution combustion method. *Ceramics International*, 40(8), 12235-12243.
- [20]. P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie and Z. F. Liu, Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.*, 2012, 424, 1–10.
- [21]. M. Mohapatra and S. Anand, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 2010, 2(8), 127–146.
- [22]. E. Casbeer, V. K. Sharma and X. Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 87, 1–14.
- [23]. M. Vadivel, R. R. Babu, K. Sethuraman, K. Ramamurthi and M. Arivanandhan, Synthesis, structural, dielectric, magnetic and optical properties of Cr substituted CoFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method, *J. Magn. Mater.*, 2014, 362, 122–129.
- [24]. culturesciences.chimie.ens.fr.
- [25]. Matson J. S, Mark H. B, Malkin M.B, Weber W. J., Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols, *J. colloid Interface science*, 2000, 31, p.116.
- [26]. Simonescu, C.M.; Tătaru, A.; Culiță, D.C.; Stănică, N.; Ionescu, I.A.; Butoi, B.; Banici, A.-M. Comparative Study of CoFe₂O₄ Nanoparticles and CoFe₂O₄-Chitosan Composite for Congo Red and Methyl Orange Removal by Adsorption. *Nanomaterials* 2021, 11, 711 nano11030711 Academic Editor: Alexey Pestryakov Received: 19 February 2021 Accepted: 8 March 2021 Published: 12 March 2021
- [27]. *Chemical Engineering Journal Article*, history: Received 26 May 2014, Received in revised form 20 July 2014, Accepted 21 July 2014, Available online 30 July 2014
- [28]. Accepted Manuscript, Authors: Yao-dong Liang, Yong-jun He, Yu-hang Zhang, Qian-qian zhu, Received date: 5-8-2017, Revised date: 10-12-2017, Accepted date: 12-12-2017
- [29]. Hamouch, 2013 ; Louragini ;2016
- [30]. Giles C.H, Smith D, Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *J. Colloid Interface Science*, 1974, 47, p .755–765.

- [31]. Hinz C., description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 2001, 99, p. 225-243.
- [32]. Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M., sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 2007, 22, p. 249-275.
- [33]. Drici, 2015 ; Louragini 2016.
- [34]. Volesky B., Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, 2003, 71, p. 179-190.
- [35]. Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, 1991, 25, p. 929-937.
- [36]. Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, *J. Hazardous Material*, 2000, B80, p.33-42.
- [37]. Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, *Water Research*, 1991, 25, p.499-528.
- [38]. Calvet R, Terce M, Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols, *Ann. Argon*, 1980, 31, p.239-257.
- [39]. Knappe D.R.U, Snoeyink V.L., Predicting the removal of atrazine by powdered and
- [40]. Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, 1898, 24, p. 1.
- [41]. Ho Y.S, McKay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng.*, 1998, 70, p.115-124.
- [42] FERRO-GARCIA. MA, RIVERA-UTRILLA. J , IBANTISTA-TOLED. D, MORENA CASTILLA. A.C.(1998)*Langmuir* .14 , p1880-1886.
- [43] SONTHEIMER. H, CRITTENDE. J.C , SUMMERS. R.S.(1988). Activated carbon for water treatment, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe.
- [44] CHIP. A, MA. Q. L, DEAN RHUE. R ,KENNELLEY. E ,(2003) ,Point Of Zero Charge Determination In Soils And Minerals Via Traditional Methods And Detection Of Electroacoustic Mobility Original Research Article *Geoderma*. 113, p 16-2, p 77-93.
- [45] ALKAN. M, DEMIRBAS. Ö, DOĞAN. M.(2007). Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 101, p388–396.
- [46]. F.A. Batzias, D.K. Sidiyas *. Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17.

- [47]. Sbah Elbariji a, Maria Elamine a, Habiba Eljazouli a, Hassan Kabli a, Abdellah Lacherai b, Abdallah Albourine a. Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321.
- [48] XIAONING.W, NANWEN. Z, BINGKUI.Y.(2008).Preparation Of Sludge-Based Activated Carbon And its Application In Dye Wastewater Treatment *Journal Of Hazardous Materials*. 153, p22-27.
- [49] CHEN.J.P, WANG.L.(2004). *Chemosphere*.54, p397-404.
- [50] Jain.A.K, Gupta.V.K, Bhatnagar.A, Suhas.A, (2003).comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes , *Sep. Sci. Technol*. p38-59.
- [51] Hui. D, Jianjiang. L, Guoxue. L, Genlin. Z, Xugen. W.(2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*.172, p326– 334.
- [52]. P. Pengthamkeerati , T. Satapanajaru, O. Singchan .Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156.
- [53]. Hicham El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.
- [54]. Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214.
- [55]. I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed*.Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [56]. Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156.
- [57] Jiang.J.K, Cooper.J, Ouki.S.(2002).Comparison of modified montmorilloniteadsorbents. Part I. preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*.47 ,p711–716
- [58] Dubinin.M.M, Radushkevich.L.V.(1947).The equation of the characteristic curve of activated charcoal.*Dokl .Akad.NaukSsr*. 55:p 327-329.
- [59] Namasiavayam. C, Senthilkumar. S. (1998). *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 ,2315.
- [60] Aarfane.A, Salhi.A , El Krati .M, Tahiri .S, Monkade.M , Lhadi.Ek, Bensitel .M . (2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6), p1927-1939
- [61]. G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).

- [62]. G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, 451–465. (1999).
- [63]. B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater*, 141, 819–825. (2007).
- [64]. B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments*, 75, 143–149. (2007).
- [65]. A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).
- [66]. M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. Hazard. Mater*, B139, 280–285. (2007).
- [67] Belayachi Hanane Préparation Et Caractérisation D'un Support Adsorbant A Partir Des Pépins De Raisin Pour L'adsorption De Substances Organiques Dans Les Solutions Simples Et Binaires Thèse de Magister Mars 2009 Université De Mostaganem - Abdelhamid Ibn Badis.
- [68] H. SADKI.H, ZIAT .K, SAIDI.M .(2014).Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution) *Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) ,p2060-2065
- [69] MANE. V, MALL. I, SHRIVASTAVA.V, (2007). Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments* ,73,p269.