

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE ABD EL-HAMIDE IBN BADIS

MOSTAGANEM

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE
L'INFORMATIQUE**

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option : Chimie Appliquée



**EXTRACTION LIQUIDE- SOLIDE DES COLORANTS
CATIONIQUE ET ANIONIQUE PAR UN BIOSORBANT**

Présenté par :

BARKAT Soulaf

AKEBLERSANE Ratiba

Devant le jury composé de :

PRESIDENT : M.A. BENMALTI

MCA Université de Mostaganem

EXAMINATEUR : A. KADI

MCB Université de Mostaganem

ENCADREUR : I. BOULENOUAR

MCB Université de Mostaganem

Année universitaire : 2020/2021

الملخص

تضمنت هذه الدراسة البحثية في قسمها الاول تحضير مادة ذات خواص امتزازية باستخدام نبتة الخروب بهدف استخدامها لإزالة اصباغ ذات طبيعة كاتيونية و انيونية من المحاليل الشاردية. تم تعيين قيمة الـاس الهيدروجيني للشحنة صفر للمادة المازة بطريقة انحراف الـاس الهيدروجيني .

في القسم الثاني استخدمت المادة المحضرة في استخلاص كل من صبغتي : الرودامين ب و أصفر الشيازول (اصفر التيتان) من المحاليل الشاردية ن بوساطة الامتزاز على سطح مسحوق الخروب. في هذه المرحلة تمت دراسة اهم العوامل التي تؤثر على امتزاز الاصباغ المدروسة والتي تتمثل في : تركيز الصبغة ، كمية المادة المازة، تأثير تركيز شوارد الهيدروجين ،حركية الامتزاز و تأثير درجة الحرارة. النتائج الحصل عليها استنتجنا ان نموذج لانغموير هو النموذج الامثل الذي يصف الامتزاز بالنسبة للصبغتين و ان النتائج التجريبية لحركية الامتزاز تتوافق بصورة جيدة مع نموذج الحركية شبه الرتبة الثانية.

اثبتت دراسة الديناميكا الحرارية ان الامتزاز يتم بطريقة لحظية حيث تشير طاقة جيبس السالبة إلى أن امتزاز رودامين ب وأصفر التيتان يتم بشكل تلقائي.و تشير القيمة السالبة للانتالبيا إلى أن العملية ناشرة للحرارة ،اما الانتروپيا السالبة أن هناك انخفاضاً في الفوضى و زيادة في درجة النظام بسبب الارتباط بين الصبغة و المادة المازة. تم الحصول على أفضل نسب امتزاز : 98.7 و 94.13% وقدرات امتزاز: 6.58 و 94.13 مغ / غ لكل من الرودامين ب وأصفر تيتان على التوالي.

في الختام ، وضحت هذه الدراسة إمكانية استخدام مسحوق الخروب (*Ceratonia siliqua*)

(L) كمادة مازة فعالة لإزالة الأصباغ من النفايات المائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الاصباغ ، تنقية المياه، المادة المازة

Résumé

Résumé

La poudre de caroube en tant que biosorbant a été préparée avec succès à partir de caroube (*Ceratonia siliqua* L.) comme alternative à un adsorbant à faible coût. La charge de pH zéro a été déterminée par la méthode de déviation du pH. Les résultats de l'étude d'adsorption ont montré que les conditions optimales pour le temps d'adsorption à l'équilibre étaient différentes pour les colorants jaunes Rhodamine B et le jaune titane.

Les isothermes d'adsorption ont montré que l'adsorption des colorants Rhodamine B et le Jaune titane par le biosorbant correspond bien à l'isotherme de Langmuir tandis que l'étude cinétique a montré que l'adsorption des deux colorants est mieux décrite par le modèle cinétique pseudo-second ordre.

Le signe négatif de l'énergie de Gibbs indique que l'adsorption de la Rhodamine B et du Jaune titane par le biosorbant, est spontanée. La valeur négative de l'enthalpie indique que le processus est exothermique et le signe négatif d'entropie montre qu'il y a une diminution du désordre dans le système en raison de l'association entre le colorant et le biosorbant. Les meilleurs pourcentages d'adsorption de : 98.7 et 94.13 % avec des capacités d'adsorption de : $q_e=6.58$ et 94.13 mg /g ont été obtenus pour la Rhodamine B et le Jaune titane respectivement dans les conditions expérimentales étudiées.

En conclusion, cette étude démontre la possibilité d'utiliser la poudre de caroube (*Ceratonia siliqua* L.) comme biosorbant efficace pour l'élimination des colorants à partir des effluents industriels aqueux.

Mots clés : *Biosorbants, colorants, adsorption, décontamination des effluents aqueux*

Abstract

Abstract

Carob powder as biosorbent was successfully prepared from carob (*Ceratonia siliqua L.*) as an alternative for low-cost adsorbent. pH zero charge was determined by pH drift method. Adsorption study results showed that optimum conditions for equilibrium adsorption time were different for Rhodamine b and Titan yellow dyes. The adsorption isotherms showed that the adsorption of Rhodamine B and Titan yellow dyes onto biosorbent fits well to the Langmuir model while kinetic studies showed that the adsorption of both dyes is best described by pseudo-second order model.

The negative Gibbs energy sign indicates that the adsorption of Rhodamine B and titan yellow dyes by the biosorbent is spontaneous. The negative value of enthalpy indicates that the process is exothermic and the negative sign of entropy shows that there is a decrease in disorder of the system due to the association between the dye and the biosorbent.

Best adsorption percents of 98.7 and 94.13 % adsorption capacities of: $q_e=6.58$ and 94.13 mg /g were obtained for Rhodamine B and titan yellow respectively. In conclusion, this study demonstrates the possibility to use carob powder (*Ceratonia siliqua L.*) as efficient biosorbent for dyes removal from aqueous effluents.

Keywords: *Biosorbents, dyes, adsorption, wastewater decontamination*

Remerciements

Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier Allah qui nous a donné du souffle et de la capacité pour terminer ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à Madame Imane Boulenouar maitre de conférences B à l'université de Mostaganem, qui nous a encadré, orienté et pour tous ses conseils et soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : monsieur Mohamed Amine Benmalti maitre de conférences A à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence du jury.

Nos remerciements vont également à monsieur Abdelkader Kadi maitre de conférences B à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt qu'il a témoigné pour ce travail en acceptant d'être examinateur de ce mémoire.

Grand merci au Monsieur Ait Saada le directeur du laboratoire de Technologie Alimentaire et de Nutrition, membres de laboratoire de Micro -organisme Bénéfiques des Aliments et aux membres de laboratoire de chimie « Hmida, Touati et Touatia » pour leurs soutiens et leurs encouragements.

On n'oublie pas de remercier l'ensemble des enseignants de la faculté des Sciences exactes et de l'informatique et toutes personnes qui ont participé de près ou de loin.

Dédicaces

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de Joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir que dieu te garde dans son vaste paradis

A toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur ma vie et mon bonheur, à celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoirs

Maman que j'adore

A mes chers frères et sœurs « je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, santé et de réussite ».

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours mes côtés et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études mes aimables amies, sœurs de cœur

Nassima, Samiha, Rahil et Khadîdja.

SOULAF

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	2
-----------------------------	---

Etude bibliographique

Chapitre I : mise au points bibliographique

I.1. Les colorants	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. Définition	5
I.1.3. Classification des colorants	6
I.1.3.1. Classification chimique	6
I.1.3.1.a. Les colorants azoïques.....	6
I.1.3.1.b. Les colorants anthraquinones.....	7
I.1.3.1.c. Les colorants indigoïdes	7
I.1.3.1.d. Les colorants polyméthiniques.....	7
I.1.3.1.e. Les colorants Xanthènes.....	8
I.1.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés	8
I.1.3.1.g. Les colorants phtalocyanines.....	9
I.1.3.2. Classification tinctoriale	9
I.1.3.3. Domaines d'applications des colorants	10
I.1.3.4. Toxicité des colorants	10
I.2. Les phénomènes d'adsorption	12
I.2.1. Introduction	12
I.2.2. Définition	13
I.2.3. Les facteurs influençant l'adsorption	13
I.2.4. Différents types d'adsorption	13
I.2.4.1. L'adsorption chimique	14
I.2.4.2. L'adsorption physique.....	14
I.2.5. Classification des isothermes d'adsorption	14

Table des matières

I.2.6. Modèles d'adsorption	15
I.2.6.1. Modèle de Langmir.....	16
I.2.6.2. Modèle de Freundlich.....	17
I.3. Le caroubier (ceratonia siliqua L)	18
I.3.1. Introduction.....	18
I.3.2. Le caroubier.....	19
I.3.3. Types de caroubier	20
I.3.4. Composition chimique.....	20
I.4. Spectrophotomètre UV/visible	21
I.4.1. Généralités	21
I.4.2. Principe de la technique	22
I.4.3. Loi de Beer-Lambert	23
I.4.3. Validité de la loi Beer-Lambert	24
I.4.5. Appareillage	25
I.4.6. Précautions d'utilisation	25
I.4.7. Domaines d'applications	25
I.4.7.a. Analyse qualitative.....	25
I.4.7.b. Analyse quantitative.....	26
Références bibliographiques du chapitre I	27

Chapitre II : Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.1. Introduction	33
II.2. Réactifs utilisés	33
II.3. Préparation des solutions aqueuses des deux colorants	33
II.4. Description du procédé expérimental de l'adsorption	34
II.5. Spectroscopie UV-Visible	34

Table des matières

Chapitre III : Préparation du biosorbant

III.1. Introduction	36
III.2. Préparation du biosorbant	36
III.2.1. Lavage et séchage	36
III.2.2. Broyage et tamisage	36
III.3. pH de point de charge nulle	37
III.3.1. Procédure de détermination du pH de point de charge nulle.....	37
Références bibliographiques du chapitre III	39

Chapitre IV : Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

IV.1. Rhodamine B	41
IV.2. Droite d'étalonnage	42
IV.3. La courbe d'étalonnage	42
IV.4. Effet de la concentration initiale en polluant	43
IV.5. Effet du pH	44
IV.6. Effet de la masse d'adsorbant	46
IV.7. Effet du temps de contact	46
IV.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption	47
IV.8.1. Modèle cinétique pseudo -premier ordre.....	47
IV.8.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre.....	48
IV.9. Effet de la concentration de Rhodamine B	49
IV.10. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	50
IV.10.1. Isotherme de Langmir.....	51
IV.10.2. Isotherme de Freundlich.....	51

Table des matières

IV.11. Effet de la température.....	52
IV.12. Calcul des paramètres thermodynamique	53
Références bibliographiques du chapitre IV.....	56

Chapitre V : Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune Titane par la poudre de caroube

V.1. Le jaune titane.....	58
V.2. Droite d'étalonnage.....	59
V.3. Effet de la concentration initiale en colorant.....	59
V.4. Effet du Ph.....	60
V.5. Effet de la masse d'adsorbant.....	61
V.6. Effet du temps de contact.....	62
V.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	63
V.7.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre.....	63
V.7.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre.....	63
V.8. Effet de la concentration du colorant.....	64
V.9. Modélisation de l'équilibre d'adsorption.....	65
V.9.1. Isotherme de Langmir.....	65
V.9.2. Isotherme de Freundlich.....	65
V.10. Effet de la température.....	66
V.11. Calcul des paramètres thermodynamique.....	67
Références bibliographiques du chapitre V.....	69
Conclusion générale et perspectives	71

Liste des abréviations

Liste des abréviations

A : Absorbance.

Rhod B : Rhodamine.

mg/l : Milligramme par litre.

ml : Millilitre.

pH : potentiel d'hydrogène.

UV/Vis : Ultraviolet/ Visible

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

IR : Infrarouge.

nm : Nanomètre.

°C : Degré Celsius

Liste des figures

Figure I.1 : Formule d'azobenzène.....	6
Figure I.2 : La molécule anthraquinone.....	7
Figure I.3 : Formule d'indigo.....	7
Figure I.4 : Structure de polyméthine cyanine	8
Figure I.5 : Structure du Xanthène.....	8
Figure I.6 : Formule de 2-Nitrophénole.....	8
Figure I.7 : Formule de la phtalocyanine.....	9
Figure I.8 : Toxicité des colorants.....	11
Figure II.9 : Illustration de deux phénomènes de sorption, adsorption et absorption.....	13
Figure I.10 : Représentation des différents isotherme d'adsorption.....	15
Figure I.11 : Modèle d'adsorption en monocouche.....	17
Figure I.12 : L'arbre de caroubier.....	19
Figure I.13 : Feuilles de caroubier.....	19
Figure I.14 : Gousses de caroubier	20
Figure I.15 : Fruits murs de caroubier.....	20
Figure I.16 : Domaine spectrale du rayonnement UV-visible.....	22
Figure I.17 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.....	23
Figure I.18 : Schéma d'une cellule.....	24
Figure II.1 : Poudre de caroube.....	36
Figure II.1 : Détermination du PH_{zc} , PH_{final} versus $PH_{initial}$ à $T=20\text{ C}^\circ$	38

Figure IV.1 : Formule développée de Rhodamine B	41
Figure IV.2 : Droite d'étalonnage de la Rhodamine B	42
Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale t=120 min.....	43
Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale t=90 min.....	44
Figure IV.5 : Effet du PH sur le rendement d'adsorption de rhodamine b.....	45
Figure IV.6 : Les formes cationiques et Zwitterionique du colorant rhodamine b.....	45
Figure IV.7 : Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption de la rhodamine b.....	46
Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption de la rhodamine b	47
Figure IV.9 : Modèle pseudo-premier ordre	48
Figure IV.10 : Modèle pseudo-second ordre	49
Figure IV.11 : Effet de la concentration en colorant sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B.....	50
Figure IV.12 : Linéarisation de l'équation de Langmuir.....	51
Figure IV.13 : Linéarisation de l'équation de Freundlich.....	52
Figure IV.14 : Effet de température sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B	53
Figure IV.15 : Tracé de $\ln k$ versus $(1/T)$	54
Figure V.1 : formule développée du jaune titane.....	58
Figure V.2 : Droite d'étalonnage du jaune titane, t=20°C.....	59
Figure V.3 : Effet de la concentration initiale en colorant, t=20°C.....	60
Figure V.4 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption du jaune titane.....	61

Figure V.5 : Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption du jaune titane.....	61
Figure V.6 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du jaune titane.....	62
Figure V.7 : Le modèle cinétique pseudo-premier ordre.....	63
Figure V.8 : Le modèle cinétique pseudo-second ordre.....	64
Figure V.9 : Effet de la concentration du colorant sur le rendement d'adsorption du jaune titane.....	64
Figure V.10 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir.....	65
Figure V.11 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich.....	66
Figure V.12 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption du jaune titane.....	66
Figure V.13 : Tracé de $\ln k$ versus. $(1/T)$	66

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les groupes chromophores et auxochromes classés par croissante.....	5
Tableau I.2 : Classification tinctoriale des colorants.....	9
Tableau I.3 : Les principales classes de toxicité, échelle de Gosselin.....	10
Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique	14
Tableau II.1 : Les produits utilisés	33
Tableau IV : Caractéristiques physicochimique de Rhodamine B.....	41
Tableau IV.2 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques calculés.....	54
Tableau V.1: Caractéristiques physicochimiques du jaune titane.....	58
Tableau V.2 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques calculés.....	67

Introduction générale

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie est considérée comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, les développements industriels rapides et continus, au cours de ces dernières décennies a augmenté la demande en eau et donc la quantité des eaux usées rejetées. Le rejet direct de colorants de diverses sources a conduit à une menace sérieuse pour la qualité de l'eau.

A l'échelle mondiale, jusqu'à 10.000 colorants sont présents et leur production annuelle est supérieure à 7×10^5 tonnes, utilisées dans diverses industries comme : le textile, le papier, l'alimentation et la pharmacie pour colorer leurs produits [1-3]. Sur la consommation annuelle totale de colorants dans l'industrie textile, environ 10 à 15% d'entre eux sont rejetés en tant que déchets aqueux dans l'environnement [4,5].

Ces rejets renfermant des colorants synthétiques, sont dangereux en raison de leur toxicité potentielle pour la santé humaine et les écosystèmes.

Il a été rapporté que 70 à 80% de toutes les maladies dans les pays en développement sont liées à contamination d'eau, touchant particulièrement les femmes et les enfants [6].

Par conséquent, les colorants qui sont rejetés directement ou indirectement dans l'eau constituent une menace sérieuse pour l'environnement, leur élimination des eaux usées ou domestiques est donc essentielle.

Le traitement des déchets industriels constitue une opération très implorante ; non seulement pour la protection de l'environnement mais ce peut être une voie de reproduction et de valorisation des composés chimiques de grande valeur ; c'est pourquoi ce sont développées les méthodes d'extraction et de séparation.

Les méthodes de traitement des effluents chargés en colorants sont classées en deux catégories qui sont opérationnelles à l'échelle de laboratoire et de l'industrie : des traitements physicochimiques : la précipitation, coagulation, l'échange d'ions, séparation membranaires, oxydation chimique, extraction liquide-liquide, adsorption et les traitements biologiques : aérobie et anaérobie.

Introduction générale

L'adsorption ou l'extraction liquide-solide s'avère être une des techniques efficaces qui concurrencent les autres procédés en raison de sa commodité, rentabilité, facilité de fonctionnement, et la capacité d'adsorption élevée.

Récemment, les scientifiques ont prêté beaucoup d'attention sur l'utilisation de produits issus de la biomasse pour l'élimination de différents polluants et ce, en raison de la présence de plusieurs groupes carboxyle, hydroxyle et amine sur leur surface, ce qui facilite le processus de biosorption.

Les applications potentielles de la biomasse en tant que biosorbant sont dues à : (1) leur disponibilité et abondance, (2) le faible coût, (3) une bonne capacité d'adsorption, (4) facile à préparer, et (5) la possibilité de régénérer le biosorbant.

Ce travail de mémoire porte sur la préparation d'un biosorbant à partir des gousses de caroube (*Ceratonia siliqua L.*) et son application à l'élimination de deux colorants cationique et anionique : la Rhodamine B et le Jaune titane respectivement.

Hormis l'introduction générale et la conclusion, ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres à savoir :

- Le premier chapitre est consacré à la mise au point bibliographique dans laquelle seront présentées les différentes notions abordées tout au long de ce travail. Dans ce chapitre nous exposerons par ordre de parution dans le manuscrit :
 - La chimie des colorants
 - La technique d'extraction liquide-solide ou d'adsorption.
 - Généralités sur le caroubier *Ceratonia siliqua L.*
 - Aspects théoriques sur la spectrophotométrie UV/Visible
- Le deuxième chapitre est destiné à la description de la stratégie du travail, le matériel et les méthodes utilisés.
- Le troisième chapitre concerne la préparation du biosorbant.
- Les résultats de l'étude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par le biosorbant sont présentés dans le quatrième chapitre.
- Les résultats de l'étude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par le biosorbant sont présentés dans le cinquième chapitre.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Ce chapitre bibliographique se découpe principalement en quatre sections. Dans un premier temps nous donnons des aspects théoriques sur la chimie des colorants, leur intérêt dans les applications industrielles et leur toxicité. Après, nous faisons un tour d'horizon sur les systèmes d'extraction liquide-solide ou d'adsorption. Ensuite une revue bibliographique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) est présentée. La quatrième partie donne un aperçu sur spectrophotométrie UV/ Visible.

I.1 Les colorants

I.1.1. Introduction

Les colorants ont été découverts en 1856 par William Henry Perkin à partir d'aniline. Aujourd'hui, l'industrie des colorant synthétique a produit plus de 10.000 colorants et cette quantité énorme demande un système de classification, celui-ci constitue un index des couleurs, ce système décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant tel que : leur formule chimique, couleur, résistance à la chaleur, résistance aux solvants et aussi une description des domaines d'utilisation [7].

I.1.2. Définition

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques, caractérisés par leur capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400-800nm), ils ont la propriété de colorer le support sur lequel ils sont appliqués.

En général, les colorants comportent un assemblage de groupes chromophores (C=O, C=S, -C=N, -N=N, - N=O, NO₂) et groupes auxochromes, tel que -NR₂, -OH, -SH, -SO₃H et -COOH qui sont utilisés pour colorer les textiles, les peintures et les produits alimentaires [8].

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Tableau I.1 : Les groupes chromophores et auxochromes, classés par croissante [9].

Groupes chromophores	Groupes 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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électron

I.1.3. Classifications des colorants

La classification des colorants repose sur, soit leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale).

I.1.3.1. Classification chimique [10]

Le classement d'après la structure chimique dépend principalement de la nature du chromophore qui forme le squelette nécessaire à la coloration :

I.1.3.1.a. Les colorants azoïques

Ce type caractérisé par la présence du groupe AZO (-N=N-) qui peut être répété pour la formation de diazoïques, trisazoïques ...etc, ils constituent 50% de la production mondiale des colorants, se répartissent en colorants acides, basiques, direct, ...etc. [11]. Les colorants azoïques sont toxiques et cancérigènes.

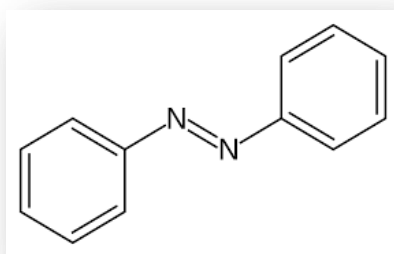


Figure I.1 : Formule d'azobenzène.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.1.3.1.b. Les colorants anthraquinoniques

Les anthraquinones sont les plus importants après les colorants azoïques, leur formule dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyde ou amino, ils sont caractérisés par leur solidité à la lumière, vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise et la couvrance de toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge. [12].

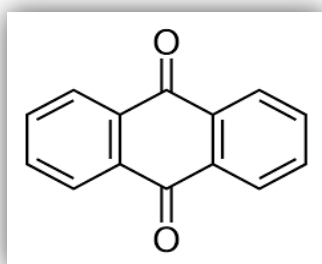


Figure I.2: La molécule anthraquinone

I.1.3.1.c. Les colorants indigoïdes

Leurs formules générales dérivées de l'indigo, ils sont caractérisés par une faible résistance à la lumière et une résistance remarquable aux traitements de lavage.

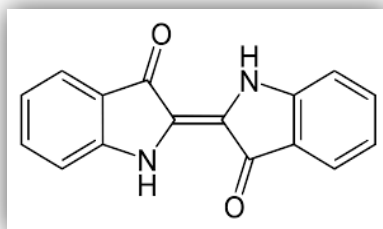


Figure I.3: Formule d'indigo

I.1.3.1.d. Les colorants polyméthiniques

Ces colorants caractérisent par la présence de groupements hétérocycliques donateurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

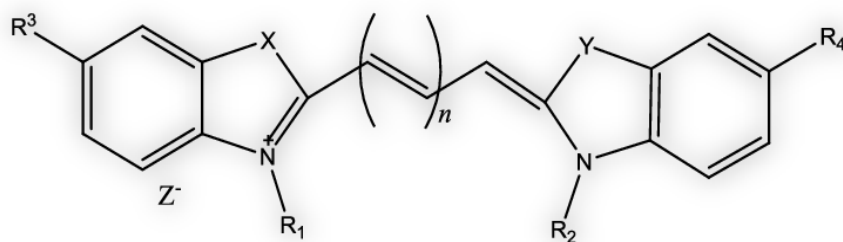


Figure I.4: Structure de polyméthine cyanine

I.1.3.1.e. Les colorants Xanthènes [13].

Les colorants Xanthènes ont une intense fluorescence, utilisés comme des marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour les rivières souterraines.

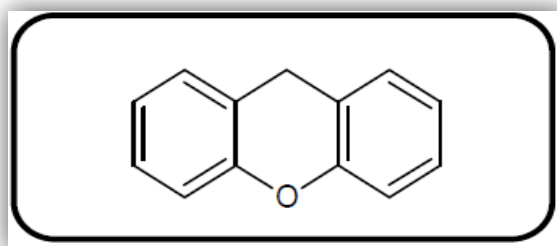


Figure I.5 : Structure du Xanthène

I.1.3.1.f. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants caractérisent par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés), leur structure est simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.

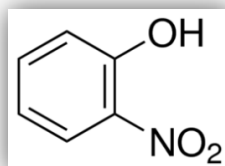


Figure I.6: Formule de 2-Nitrophénol

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.1.3.1.g. Les colorants phtalocyanines [14]

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre, utilisés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

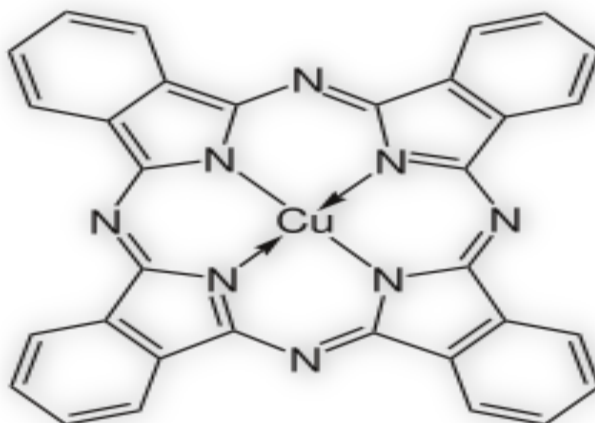


Figure I.7: Formule de la phtalocyanine

I.1.3.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants se compose de plusieurs familles.

Tableau I.2: Classification tinctoriale des colorants [15,16].

Colorants	Propriétés générales
Directs	-Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
De cuve	-Insolubles dans l'eau. - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Réactifs	- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. - Solubles dans l'eau.
Basiques ou cationiques	- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques). - Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	- Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. - Affinité élevée aux fibres textiles.
A mordants	- présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Dispersés	- Très peu solubles dans l'eau. - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.1.3.3. Domaines d'applications des colorants

Les colorants sont très employés dans des domaines aussi variés que :

- ✓ Le textile
- ✓ L'industrie agroalimentaire et pharmaceutique.
- ✓ Production u papiers et l'industrie de matières plastiques
- ✓ Les teintes

I.1.3.4. Toxicité des colorants

Les industries rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature, qui peuvent être transmises à l'être humain par l'action du vent ou par des végétaux. L'accumulation des doses du colorant sur l'organisme provoque plusieurs maladies telles que le cancer.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Tableau I.3: Les principales classes de toxicité, échelle de Gosselin [17]

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Très peu toxique
De 5 à 50 mg/kg	Légèrement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Très toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Extrêmement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Super toxique

Les colorants provoquent une toxicité affectant ainsi les organismes vivants et notre écosystème comme le montre Figure I.8.

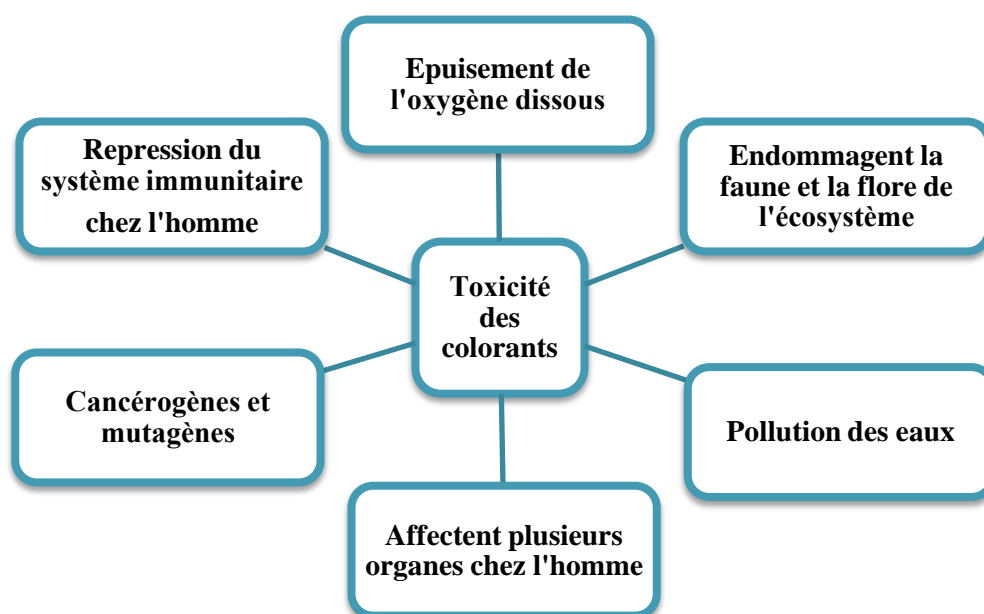


Figure I.8: Toxicité des colorants

Les colorants empêchent la pénétration de la lumière du soleil dans l'eau qui affecte la flore et la faune de l'écosystème [18 ; 19]. Les colorants acides et azoïques ont des effets néfastes sur le tractus gastro-intestinal [20], les yeux, système

Chapitre I : Mise au point bibliographique

respiratoire, peau, peuvent provoquer des troubles enzymatiques [21], le cancer et la mutagénicité chez l'homme [22-26]. Les colorants azo sont constitués d'un groupement amine qui est principalement responsables de leur toxicité. Les colorants basiques provoquent également des réactions cutanées, allergiques, reproductives et problèmes de développement, laryngite, mutations, cancer de la peau, augmentation de l'incidence du choc, jaunisse, neurotoxicité, cyanose et nécrose tissulaire chez l'être humain [27-29]. Les industries textiles utilisent pendant le traitement des colorants qui contient des ions métalliques, en particulier dans le cas de colorants mordants à base de métaux. Ces ions métalliques sont rejetés dans l'environnement par les effluents des industries textiles et sont généralement cancérigènes et affectent la vie aquatique [5]. Les colorants réactifs sont très solubles de l'eau posent également de graves problèmes à l'écosystème [30,31]. Les colorants alimentaires synthétiques à consommation directe causent de graves problèmes affectant ainsi le fonctionnement de divers organes du corps humain [32].

Conclusion

La collecte des résultats d'études disponibles dans la littérature sur la toxicité des colorants nous indique leurs effets nuisibles chez l'homme et l'écosystème. Ainsi notre étude a pour objet de contribuer au traitement des effluents industriels aqueux contaminés par des colorants cationique et anionique. Dans ce qui suit nous allons aborder la technique d'extraction liquide-solide ou autrement appelée l'adsorption.

I.2 Les phénomènes d'adsorption

I.2.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [33].

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Les adsorbants utilisés en pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [34].

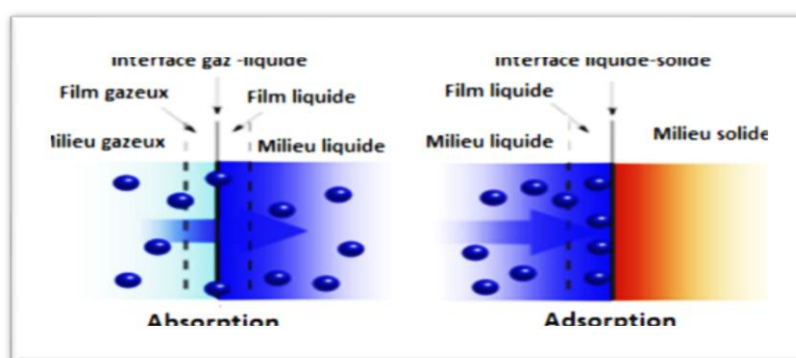


Figure I.9 : Illustration de deux phénomènes de sorption, absorption et adsorption.

I.2.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [35]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/ solide ou liquide/solide) [36].

I.2.3. Les facteurs influençant l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rendent leur étude beaucoup plus difficile à interpréter. Ces paramètres sont :

- La concentration du soluté
- La vitesse d'adsorption.
- La nature de l'adsorbant, et de l'adsorbat.
- La température.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.2.4. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse [37]. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide [38]. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (ou chimie sorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

I.2.4.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimio sorption est un processus qui conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée de liaisons covalentes ou électron valètes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule [7]. Cette adsorption chimique se caractérise par une énergie importante.

I.2.4.2. Adsorption physique

Elle est caractérisée par une faible énergie et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waal. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouvert de multiples couches moléculaires d'adsorbé [39].

Tableau I.4 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [40]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation de monocouche
Désorption	Plus ou Moins parfaite	Difficile

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.2.5. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. En quatre principales classes.

- ✓ **Les courbes de type S** : s'obtiennent lors que les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ✓ **Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- ✓ **Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lors qu'il y a chimisorption du soluté.
- ✓ **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lors qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [41].

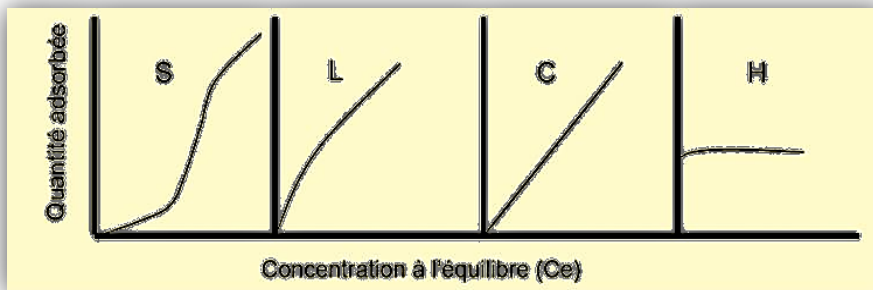


Figure I.10 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [42].

I.2.6. Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échanges sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière, et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide. L'utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux ouvrages de la littérature dans des études se rapportant aux phénomènes, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le trace de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = x/m = (C_i - C_e) \cdot V/m \quad (1)$$

Avec :

m : masse du solide

C_i : concentration initiale du soluté en (mg/l)

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution en (mg/l)

V : volume de la solution en (l)

I.2.6.1 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.

Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Où :

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

b : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Q_{max} : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

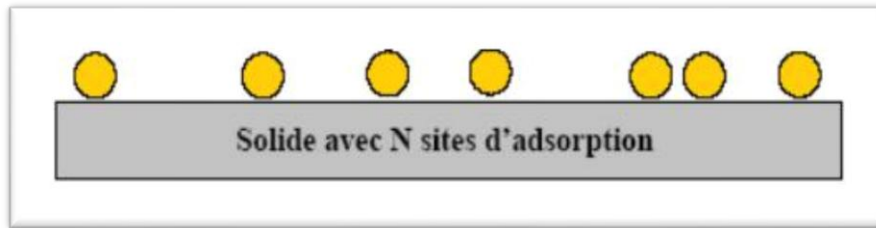


Figure I.11 : Modèle d'adsorption en monocouche [43].

La représentation graphique de q_e en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de pente $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

I.2.6.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (3).

La constante K_F est égale à la valeur de q lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [44]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

Où :

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : Constantes, a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

La représentation de $\log (q_e)$ en fonction de $\log (C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log (k_F)$.

Conclusion

Bien que la technique d'adsorption est largement utilisée comme outil de remédiation et de traitement des effluents aqueux, elle représente un inconvénient majeur d'un point de vue économique et technique, l'emploi du charbon actif comme adsorbant, dont la production est coûteuse ce qui a incité la communauté scientifique à introduire de nouveaux biosorbant à faible coût, issus de la biomasse ayant de bonnes capacités d'adsorption, comme matériaux alternatifs dans les procédés impliquant l'élimination des polluants à partir des effluents aqueux.

I.3. Le caroubier (*Ceratonia siliqua L.*)

I.3. 1. Introduction

Le recours à l'utilisation d'un biosorbant permet ainsi de varier le système d'adsorption et d'éviter l'utilisation d'adsorbant tel que le charbon actif, les zéolites et d'autres matériaux, souvent de coût élevé. Cette démarche est en bon accord avec les douze principes de la chimie verte, développés par Paul Anastas qui recommandent notamment la réduction des volumes de solvants utilisés (principe n°5), l'utilisation

Chapitre I : Mise au point bibliographique

de réactifs renouvelables (principe n°7) et le développement d'une chimie plus sûre et bénigne (principe n°12).

Ce domaine de recherche, en pleine expansion, a prouvé son efficacité en pratique mais la compréhension des phénomènes mis en jeu reste un vaste domaine à explorer.

Ce volet de notre revue bibliographique décrira le biosorbant investigué dans ce mémoire.

I.3.2. Le caroubier

Le caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) Est un arbre apprécié depuis des milliers d'années par les habitants des pays méditerranéens pour sa chair farineuse et sucrée. Il fut cultivé par les égyptiens qui utilisaient la farine de caroube pour rigidifier les bandelettes de leurs momies. Il fut également utilisé pour ses vertus médicinales grâce à sa teneur élevée en fibres [45]. Utilisé comme additif alimentaire (stabilisant et épaississant) dans les produits alimentaires et pharmaceutiques. La pulpe de caroube est utilisée pour la production de poudre de caroube dans l'industrie alimentaire comme diluant pour le cacao en raison de certains avantages : moins de calories et absence de la caféine et la théobromine [46]



Figure I.12 : L'arbre de caroubier

Le fruit du caroubier se présente sous la forme d'une gousse pouvant atteindre 30 centimètres. La partie comestible est la graine, brune et ovale dont on tire la farine et la gomme.

Chapitre I : Mise au point bibliographique



Figure I.13: Feuilles de caroubier



Figure I.14: Gousses de caroubier

I.3.3. Types de caroubier

On rencontre deux types de caroubier, l'un sauvage et l'autre cultivé [47].

1. **Les caroubiers sauvages** : sont connus par leur faible teneur en pulpe et non charnues, et leur grande production de graines qui sont caractérisées par des péricarpes non charnues.
2. **Les caroubiers cultivés** : sont caractérisés par des faibles teneurs en graines, et une production importante en pulpe charnues. Les gousses de types cultivés sont plus riches en sucre et sont largement utilisées comme matière première pour la production de sirops.

Chapitre I : Mise au point bibliographique



Figure I.15: Fruit murs de caroubier

I.3.4. Composition chimique

Ceratonia siliqua L. est riche en amidon (35%) en sucres (40 %) et protéines (7%) ,ses graines représente une source de fibres solubles et insolubles utiles pour réguler le transit et elles contiennent des minéraux (calcium , fer , magnésium ,le phosphore , vitamines (A , B3 et E) , les tanins et les polyphénols [48]. Cependant, les plantes riches en tanins s'avéré être des adsorbants les plus efficaces par rapport aux autres biomatériaux [49].

Les tanins sont des composés phénoliques d'origine végétale appartenant à la famille des flavonoïdes. Après la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, ils forment avec leurs dérivés la quatrième famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes, dans les écosystèmes terrestres où domine la biomasse végétale morte ou vivante.

Ils représentent de 15 à 25% du poids sec de la plante (jusqu'à 40% dans l'écorce et 50%), souvent difficiles à dégrader, dans l'énorme diversité des tanins végétaux, on distingue essentiellement deux familles chimiques :

- **Les tanins condensés** sont des polymères (d'où leur nom) de dérivés de résidus flavonols liés par des liens C-C ; ils sont produits par la plupart des végétaux terrestres.

- **Les tanins hydrolysables** sont des phénols liés à un résidu sucré par un lien ester (donc hydrolysable).

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Conclusion

La composition chimique et la présence de plusieurs groupes carboxyle, hydroxyle et amine, facilite le processus de biosorption. Selon notre recherche dans la littérature, il n'y a aucune information liée à l'utilisation de la poudre de caroube comme biosorbant pour l'élimination des colorants : Rhodamine B et le Jaune titane. La section suivante donne un aperçu sur la spectrophotométrie UV /Visible qui sera utilisée pour déterminer la concentration des colorants après extraction liquide- solide.

I.4. Spectrophotométrie UV/Visible

I.4.1. Généralités

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV- visible est une méthode très commune dans les laboratoires d'analyse, qui est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée et surtout sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200-800 nm. [50].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'adsorption [51], qui ressemblent aux courbes de variation d'adsorption en fonction de la longueur d'ondes, sont obtenus par un spectrophotomètre en lumière largement monochromatique, ou le chromophore est l'endroit où la structure de l'élément étudié a la capacité d'absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}). [52].

La spectrophotométrie UV-visible s'utilise principalement dans deux cas :

- En laboratoire afin d'établir un diagramme quantitatif d'un spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde.
- En industrie pour déterminer la composition d'un échantillon, ou pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

Chapitre I : Mise au point bibliographique

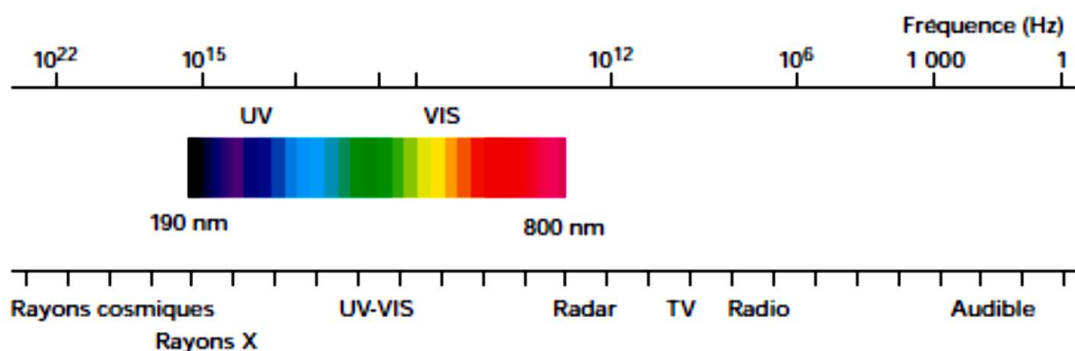


Figure I.16: Domaine spectral du rayonnement UV-visible [53]

I.4.2. Principe de la technique

L'UV-visible s'applique à des produits contenant un groupement chromophore (ions, molécules, hétérocycle). Le spectrophotomètre fait passer un faisceau de longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à analyser. Les molécules de la solution absorbent le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde. [54].

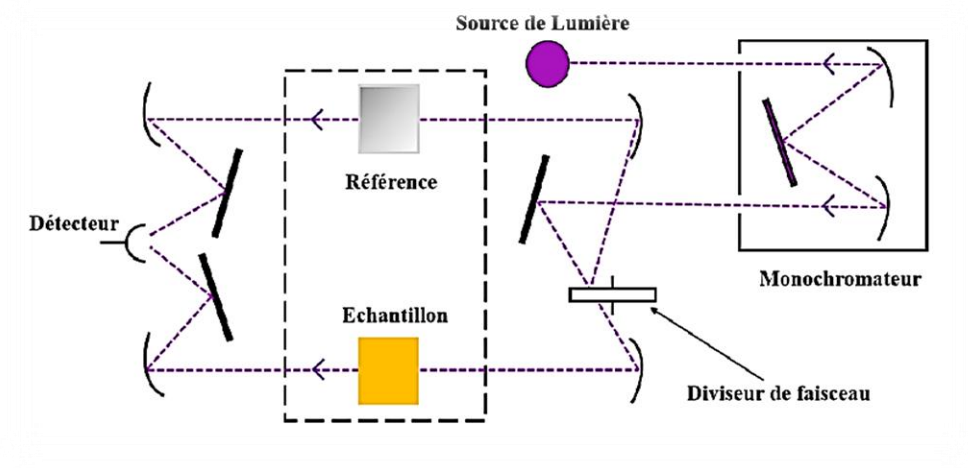


Figure I.17: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible

Les UV visibles sont largement utilisés dans l'analyse quantitative depuis très longtemps. Les mesures sont basées sur la loi de Beer et Lambert qui relie l'absorbance à la concentration. [55]

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.4.3. Loi de Beer – Lambert

L'origine de cette loi [56] due à l'effort du mathématicien français Lambert qui définit les principes de photométrie. Par la suite le physicien allemand Beer, a établi une relation qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après le passage d'un composé dans une matrice non absorbante.

Cette loi a établi une relation entre l'absorbance, la concentration et l'épaisseur exprimé en :

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \varepsilon.C.l \quad (4)$$

Avec:

A : Absorbance

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm)

ε : Coefficient d'extinction (mol⁻¹.cm⁻¹. L).

I_0 : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergé

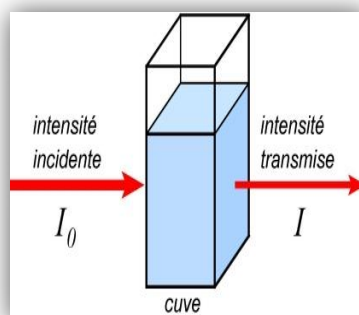


Figure I.18: Schéma représentatif du principe de la spectrophotométrie UV/Visible

Les absorptivités molaires peuvent être grandes pour des chromophores de forte absorption (>10000) et très petites si l'absorption est faible (10 à 100). La magnitude

Chapitre I : Mise au point bibliographique

de ϵ reflète la dimension du chromophore et la probabilité qu'une lumière d'une longueur d'onde donnée va être absorbée quand elle percute le chromophore.

Une équation générale statuant cette relation peut être écrite comme suit [57] :

$$\epsilon = 0.87 \times 10^{20} \times P \times a \quad (5)$$

P : la probabilité de transition (0 à 1)

a : la surface du chromophore.

Donc, la concentration d'une espèce dans une solution peut être déterminée en mesurant l'absorbance de cette dernière en appliquant la Loi de Beer-Lambert.

I.4.4. La validité de la loi Beer-Lambert

Cette loi est valable, si les conditions suivantes sont respectées :

- ✓ Une lumière monochromatique
- ✓ Des faibles concentrations, solutions très diluées
- ✓ La substance à analyser ne doit pas donner lieu aux réactions chimiques sous l'effet de rayonnement incident
- ✓ Une solution limpide

Alors, pour s'assurer que cette relation est vérifiée dans un domaine d'étude choisi, il suffit de tracer l'absorbance en fonction de concentration $A=f(C)$. La loi est applicable dans la partie rectiligne du tracé, au-delà d'une certaine concentration, la linéarité n'est plus obtenue. [58].

I.4.5. Appareillage [59]

Le spectrophotomètre UV-visible est un appareil permet de mesurer la proportion de la lumière absorbée par la cuvette contenant l'échantillon par rapport à la cuvette de référence contenant le blanc, il est constitué :

- D'une source lumineuse
- D'une cellule d'analyse
- D'un monochromateur
- D'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur

Chapitre I : Mise au point bibliographique

- D'un dispositif d'affichage et de traitement du signal

I.4.6. Précautions d'usage [60]

- Bien orienter la cuve par rapport à l'axe du faisceau lumineux
- Choisissez le type de la cuve adapté à la longueur d'onde
- Ne mettez pas vos doigts sur les faces dépolies des cuves et nettoyez bien à l'aide d'un papier joseph.

I.4.7. Domaines d'application [53,61]

Elle est employée dans beaucoup de domaines : chimie, pharmacie, environnement, agroalimentaire, biologie etc., aussi bien au laboratoire que sur site industriel. Les possibilités apportées par l'analyse multivariable permettant l'analyse de plusieurs constituants, en limitant les phénomènes d'interférences spectrales ou physico-chimiques, ont ouvert de nouvelles utilisations, notamment pour l'analyse industrielle. Dans l'industrie pharmaceutique, de nombreux tests de dissolution de médicaments sont réalisés par spectrophotométrie d'absorption UV-VIS et il en est de même pour l'industrie agroalimentaire. La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour l'analyse qualitative et aussi pour l'analyse quantitative. [62].

I.4.7.a. Analyse qualitative

La méthode détecte les groupements fonctionnels mais ne permet pas d'identification exacte des molécules, elle doit toujours complétée par d'autres méthodes ex : RMN, IR, méthodes chimique.

I.4.7.b. Analyse quantitative

Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie par certaines conditions, la concentration et l'absorption.

Conclusion

Encore très présente dans les laboratoires et dans l'industrie, la spectrophotométrie UV/visible a bénéficié d'améliorations technologiques et de moyens de calcul puissants qui lui permettent d'étendre le champ de ses applications. Le prix d'achat des spectrophotomètres est raisonnable, ainsi que leur coût d'exploitation. Sa mise en œuvre est assez simple – hormis la préparation des échantillons dans certains cas ! – et ne demande pas des utilitaires particuliers.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

Références bibliographique du chapitre I

- [1] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255.
- [2] Pearce, C. I., Lloyd, J. R., Guthrie, J. T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments.* 58, 179–196.
- [3] Azari, A., Nabizadeh, R., Nasser, S., Mahvi, A.H., Mesdaghinia, A.R., 2020. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies. *Chemosphere.* 250, 126–238.
- [4] Reisch, M. S., 1996. Asian textile dye makers are a growing power in changing market. *Chem. Eng. News.* 74, 10–12.
- [5] Tara, N., Siddiqui, S.I., Rathi, G., Chaudhry, S.A., Asiri, A.M., 2019. Nano-engineered Adsorbent for the Removal of Dyes from Water: A Review. *Curr. Anal. Chem.* 16, 14–40.
- [6] World Health Organization (WHO), UNICEF, 2000. Global Water Supply And Sanitation Assessment 2000 Report. World Health Organization (WHO).
- [7] Perrin R, pierre S.J. "Chimie industrielle» 2eme édition,).
- [8] encarta, 2http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html.
- [9] E.Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton " : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [10] H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [11] Tapley, K. N. and Fan, Q. Chemical analysis of colorants. *Chemical Testing of Textiles*, Woodhead Publishing: 2005: p. 270-315.
- [12] J.-A. GHAUTIER, J.-G. KIGER et F. PELLERIN, «Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, (1964).
- [13] Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L, Gajbe V, Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Sep. Purif. Technol.* 40, 87–96 (2004).
- [14] Ravikumar K, Deebika Balu K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 122, 75-83(2005).

Chapitre I : Mise au point bibliographique

- [15] Chavan, R.B., 16 Environmentally friendly dyes A2 - Clark, M, in Handbook of Textile and Industrial Dyeing. 2011, WoodheadPublishing: p. 515-561.
- [16] J.J. Donzé, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.
- [17] Trabelsi, H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, université de Monastir Tunisie (2014).
- [18] Allen, S. J., McKay, G. Porter, J. F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 322–333.
- [19] Siddiqui, S. I., Rathi, G., Chaudhry, S. A., 2018. Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: thermodynamic, kinetic and isotherm studies. *J. Mol. Liq.* 264, 275–284.
- [20] Mittal, A., Mittal, J., 2015. Hen feather: A remarkable adsorbent for dye removal. in green chemistry for dyes removal from wastewater. S.K. Sharma (Ed.).
- [21] Das, M., Ramchandani, S., Upreti, R.K., Khanna, S.K., 1997. Metanil yellow: a bifunctional inducer of hepatic phase I and phase II xenobiotic-metabolizing enzymes. *Food Chem. Toxicol.* 35, 835–838.
- [22] Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., Govindwar, S.P., 2011. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 42, pp. 138–157. 718
- [23] Gupta, V. K., Mittal, A., Gajbe, V., 2005. Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 89–98.
- [24] Chung, K., 2000. Mutagenicity and carcinogenicity of aromatic amines metabolically produced from azo dyes. *J. Environ. Sci. Health C.* 18, 51–74.
- [25] Akarslan et Demiralay, 2015; Akarslan, F., Demiralay, H., 2015. Effects of textile materials harmful to human health. *Acta Phys. Pol. A.* 128, 407–408.
- [26] Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.S., Baltes, W., 1999. Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Hum. Exp. Toxicol.* 18, 656 552–559.
- [27] Imam, S. S., Babamale, H. F., 2020. A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents, *Asian J. Chem. Sci.* 7, 25–37.
- [28] Belsito, D. V., Skinner, S. M., 1992. Allergic contact dermatitis from formaldehyde resins in permanent press clothing: An underdiagnosed cause of generalized dermatitis. *J. Am. Acad. Dermatol.* 27, 962–968.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[29] Jain, R., Mathur, M., Sikarwar, S., Mittal, A., 2007. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *J. Environ. Manage.* 85, 956–964.

[30] Taştan, B. E., Ertuğrul, S., Dönmez, G., 2010. Effective bioremoval of reactive dye and heavy metals by *Aspergillus versicolor*. *Bioresour. Technol.* 101, 870–876.

[31] Asgher, M., Bhatti, H. N., 2012. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol. Eng.* 38, 79–85.

[32] Mittal, J., 2020. Permissible Synthetic Food Dyes in India. *Resonance.* 25, 567-577.

[33] Desjardins., 1990; ElAzzouzi.,1999; Ariasetcoll.2002.

[34] DaeJungK., NamgooK., WangG.S., SeoungH.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamic of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal* 137,244–250(2008).

[35] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p23,2010.

[36] I.BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de: phénolet de bleu deméthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, p3,(2009).

[37] Reungoat.J, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels». Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse. Université de Toulouse 2007.

[38] .MaE. F. Ibanez, «Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous», thèse de doctorat, l'université de Granada 2002.

[39] Djilali.Y, «synthèse de nouveaux matériaux cellulosiques-application au traitement d'effluents de l'industrie textile». Mémoire de magister, Université de Mostaganem.2009

[40] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P17,18(2007).

[41] H.Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p3,4(2000)

[42] A.Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p.36(2003).

Chapitre I : Mise au point bibliographique

[43] Laroui. F, Haffaf. M, «Elimination d'un colorant et d'un métallourd par la sciure de bois modifiée», mémoire d'ingénieur, université de Mostaganem, 2011.

[44] Rodke, C. J. and Prausnitz J. M. «Adsorption of organic Solutes from Dilute Aqueous solution on Activated Carbon». Industrial Engineering and Chemistry Research; 11, 4455

[45] Vavilov N .I. 1951.the origin, Variation, Immunity, and Breeding of Cultivated Plants translated from the Russian by K.S. Chester. The Press Co.,

[46] Craig, W. J., & Nguyen, T. T. (1984). Caffeine and theobromine levels in cocoa and carob products. Journal of Food Science., 49, 302-303.

[47] HADDARAH Amira. L'influence des cultivars sur les propriétés fonctionnelles de la caroube, L'Université Libanaise (Ecole Doctorale des Sciences et Technologie)-2013.

[48] Thermodynamic properties and glass transition temperature of roasted and unroasted carob (*Ceratonia siliqua* L.) powder Libor Červenka, Anna Štepičková, Michaela Fruhbauerová, Helena Velichová, Mariusz Witczaka, Food Chemistry 300 (2019) 125208

[49] T.B. Boving, J. Klement, R. Rowell, B. Xing, Effectiveness of wood and bark in removing organic and inorganic contaminants from aqueous solution, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 483 (1) (2008) 339–347.

[50] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012

[51] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », Université A.M Bejaia, 2003.

[52] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultra-violet », Bull. Un.Phys. 784.P (895-908), 1996.

[53] Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible ,Dominique DI BENEDETTO et Philippe BREUIL, P 2 795v2 , Editions Techniques de l'ingénieur.

[54] Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine , 2011

[55] CAMUS A. Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectable par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec ® à l'Unité de pharmacie clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et organisationnels. Thèse de doctorat : pharmacie : Université Henri Poincaré-Nancy I, France. 2009

[56] ROUESSAC F, ROUSSAC A. 2004. Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6e ed. Paris : DUNOD.

[57] Boulouar Imane, Étude de l'effet de la Longueur de la chaîne alkyle des acides aminoalkyldiphosphoniques sur l'extraction liquide-liquide du lanthane (III) en

Chapitre I : Mise au point bibliographique

milieu chlorure par spectrophotométrie UV/Visible avec Arsenazo (III), pp 60- 61, 2008, Université Dr Moulay Tahar Saida.

[58] www.lachimie.fr

[59] Validation des méthodes d'analyse /1996/INH.

[60] <http://biochimej.univangers.fr/Page2/TexteTD/8TPmethodologie/3Spectrophotometrie/1Spectrophotometrie.htm> .

[61] Łobiński, Ryszard and Marczenko]. Łobiński, Ryszard and Marczenko, Zygmunt(1992) 'Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry', Critical Reviews in Analytical Chemistry, 23: 1, 55 — 111.

[62] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer. Université Mentouri de Constantine .2009

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présentera la stratégie du travail, les réactifs et le matériel utilisés au cours de ces travaux de mémoire, les méthodes ainsi que les techniques expérimentales permettant la préparation du biosorbant et son application à l'élimination de Rhodamine B et le Jaune titane seront présentées dans ce chapitre.

II.2. Réactifs utilisée :

Tous les produits et réactifs chimiques utilisés lors de la réalisation de nos travaux pour l'élimination extraction des deux colorants en question, sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Les produits utilisés

<i>Réactif</i>	<i>Formule brute</i>	<i>N° CAS</i>	<i>Fournisseur</i>
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	[81-88-9]	Sigma Aldrich
Jaune titane	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$	[1829-00-1]	Riedel-de Haën
Acide chloridrique	HCl	[231-595-7]	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	[1310-73-2]	Sigma Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	[7647-14-5]	Sigma Aldrich

II.3. Préparation des solutions aqueuses des deux colorants

1. Rhodamine B

Dans une fiole à 100 ml , on dissout une masse de 4.8 mg de rhodamine B avec de l'eau distillée, on obtien ainsi une solution de concentration égale à (48 mg/ L).

2. Jaune titane

Pour préparer une solution de 100 mg/l, on pèse 0.01 g du colorant dans 100 ml d'eau distillée.

II.4. Description du procédé expérimental de l'adsorption

La courbe d'étalonnage a été réalisée pour les deux colorants étudiés par spectrophotométrie UV /Visible. Dans un premier temps, une étude de l'effet de la concentration en colorant a été effectuée pour fixer la concentration optimale à étudier. l'effet de la masse en support du biosorbant a été réalisée ainsi que l'influence du pH de la phase aqueuse.

Une cinétique d'extraction liquide-solide a été mise au point afin de déterminer le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-solide. Enfin l'effet de la variation de la concentration en colorant et l'effet de la température ont été investigués. L'extraction liquide-solide a lieu par agitation magnétique suivi d'une séparation des phases.

Après filtration on mesure l'absorbance par spectrophotométrie UV /Visible . Le pH de la solution aqueuse avant et après adsorption est mesuré par un pH-mètre STARTER2100 type « OHAUS ». La concentration en colorant des solutions aqueuses initiales et finales est déterminée par spectrophotométrie UV/Vis.

II.5. Spectroscopie UV-Visible

Les concentrations en colorants rhodamine B et Jaune titane des solutions aqueuses initiale et après adsorption sont déterminées par spectroscopie UV-Vis. La courbe a été effectuée sur un appareil UV-Vis modèle « Optizen 212UV », à l'Université de Mostaganem. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante, dans la zone des longueurs d'ondes de 400 nm à 700 nm, en utilisant une cuvette en quartz de longueur $l=1$ cm.

***Chapitre III. Préparation du
biosorbant***

III.1.Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, dans la première une présentation complète de la préparation du biosorbant sera décrite, une seconde partie dans laquelle seront présentés les résultats de la détermination du pH de la charge nulle de la surface du biosorbant préparé.

III.2.Préparation du biosorbant

III.2.1. Lavage et séchage

Dans la première partie , 500 g de gousses de caroube sont pesés et lavées plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer toutes impuretés . Après cette étape on sèche les gousses à l' étuve « memmert UN110 » à 80 C° pendant 24 heures jusqu'à obtention d'une masse constante qui doit être inférieur à la masse de départ pour s'assurer que toute l'eau s'est évaporée.

III.2.2. Broyage et tamisage

Dans cette étape , les gousses sont bien broyées et passées dans un tamis pour obtenir une poudre fine de diamètre « 250µm ».



Figure III.1: La poudre de caroube

III.3. pH de point de charge nulle pH_{zc}

La chimie de surface de tout matériau (comme le carbone) est déterminée par le caractère acide ou basique de sa surface. Nous savons que le terme acide signifie une charge de surface positive et basique signifie une charge de surface négative. Il est donc très important de connaître la charge de surface du matériau en milieu aqueux, en particulier dans les études d'adsorption car nous pouvons produire un matériau de surface élevée mais si la charge de surface du matériau s'oppose à l'adsorption du fait d'être la même charge que polluant étudié, il faut alors modifier et trouver les conditions de pH qui assurent la meilleure adsorption. Il faut aussi connaître le pH auquel la charge superficielle du matériau est nulle en phase aqueuse ou autrement dit le pH_{pzc} (pH point de charge nulle) du matériau adsorbant.

III.3.1. Procédure de détermination du pH de point de charge nulle pH_{zc}

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) peut être défini comme le pH auquel la surface d'un adsorbant est neutre, c'est-à-dire qu'il contient la même quantité de groupements sur la surface chargée positivement que négativement.

En conséquence, au-dessous de ce pH, la surface est chargée positivement ; et au-dessus, est chargé négativement.

Généralement, il est toujours plus facile d'adsorber un cation sur une surface chargée négativement, et un anion sur une surface chargée positivement. Cependant, d'autres interactions peuvent être plus fortes que les forces purement électrostatiques, rendant l'effet de la charge de surface moins important.

La détermination du pH de point de charge nulle pH_{zc} est simple ; 25 ml de solution de NaCl 0,01 M sont placés dans un erlenmeyer, le pH est ajusté à une valeur comprise entre 1 et 12 en ajoutant des solutions de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M.

Ensuite, 0,075 g du biosorbant est ajouté à chaque échantillon. Après 24 h (1440 minutes) sous agitation à température ambiante le pH final est mesuré pour chaque échantillon. Le point de charge zéro est le point où la courbe pH_{Final} vs. $pH_{Initial}$ croise la ligne $pH_{initial} = pH_{final}$ [134,135]. Le tracé des résultats est représenté sur la figure III.2.

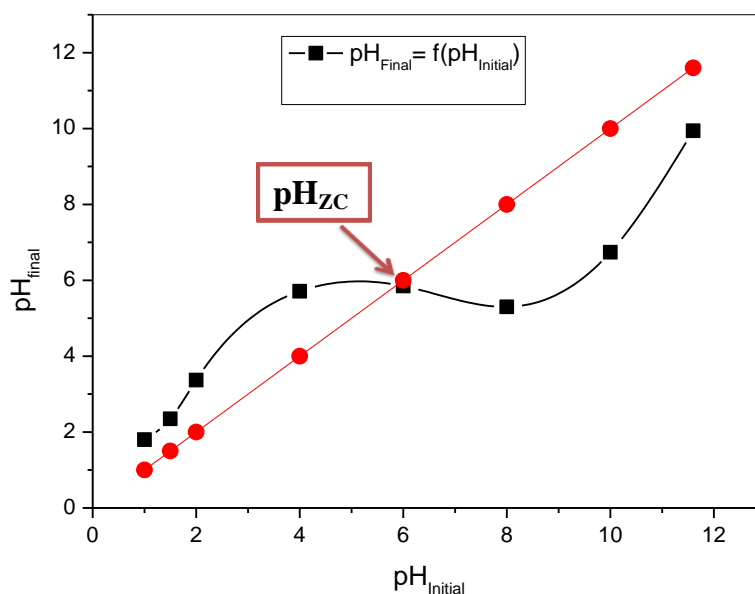


Figure III.2 : Détermination du pH_{ZC} , pH_{Final} versus. $pH_{Initial}$,
 $T=20^{\circ}C, t=24h, t=20C^{\circ}, m=0.075g, V=25ml$

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que les deux courbes tendent à se rencontrer vers une valeur commune appelée Ph_{ZC} . La connaissance de la valeur du Ph_{ZC} nous permet de poursuivre le travail dans le but d'éclaircir séparément les phénomènes d'adsorption des anions et des cations, qui à leur tour nous permettent de déterminer le signe et la valeur de la charge superficielle du biosorbant.

Le point de charge nulle ($pHpzc$) est défini comme étant le pH auquel la charge des sites de la surface de l'adsorbant positifs est égale à celle des sites négatifs, c'est-à-dire que la charge de la surface de l'adsorbant égale zéro valeur à ce point.

La charge de surface est négative à des valeurs de pH supérieures à $pHpzc$ et positive à des valeurs de pH inférieures à $pHpzc$.

D'après les résultats obtenus le $pHpzc$ égal à 6 pour le biosorbant préparé qui concorde bien avec les résultats reportés dans la littérature [3]. Dans ces deux chapitres qui suivent, il sera testé le biosorbant préparé dans l'extraction solide-liquide des deux colorants : la Rhodamine B et le Jaune titane.

Chapitre III. Préparation du biosorbant

Références bibliographique du chapitre III

- [1] Rivera-Utrilla, J.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.A.; Moreno-Castilla, C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, 76, 1209–1215.
- [2] Faria, P.C.; Órfão, J.J.; Pereira, M.F. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* **2004**, 38, 2043–2052.
- [3] Abdelbaki Reffas, Abdallah Bouguettoucha, Derradji Chebli & Abdeltif Amrane (2015): Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by forest wastes, wild carob, *Desalination and Water Treatment*.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

***Chapitre IV. Etude de l'extraction
liquide-solide du colorant Rhodamine B
par la poudre de caroube***

ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DU COLORANT RHODAMINE B PAR LA POUDRE DE CAROUBE

IV.1. Rhodamine B

La Rhodamine B, composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes, se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre, elle est utilisée dans l'industrie textile et alimentaire.

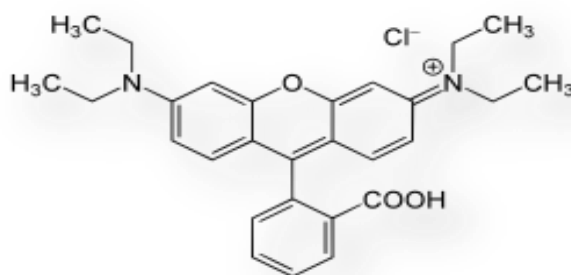


Figure IV.1: Formule développée de Rhodamine B

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau, peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène. Les caractéristiques physicochimique du colorant Rhodamine B sot récapitulées dans le tableau tableau IV.1.

Tableau IV.1: caractéristiques physicochimiques de Rhodamine B[13].

<i>Nomenclature</i>	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
<i>Formule brute</i>	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
<i>Masse molaire</i>	$479,01 \pm 0,028$ g/mol
<i>T° fusion</i>	210–211 °C décomposition
<i>Masse volumique</i>	$0,79$ g·cm ⁻³
<i>Solubilité</i>	50 g·L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

IV.2. Droite d'étalonnage

Choix de λ_{\max}

Avant de commencer l'étude de l'élimination, on a déterminé λ_{\max} de la Rhodamine B à partir de la solution mère (48 mg/L) dans un domaine spectral de 200 nm à 800 nm , on trouve λ_{\max} de 555 nm , pour laquelle l'absorbance est maximale .

IV.3. La courbe d'étalonnage

Nous avons commencé par l'établissement de la droite d'étalonnage du colorant étudié, afin de déterminer la gamme des concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est valide.

- ❖ Pour la Rhodamine B, les solutions filles utilisées 5 à 40 mg/L ont été préparées en diluant la solution mère.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV.2 ci-dessous

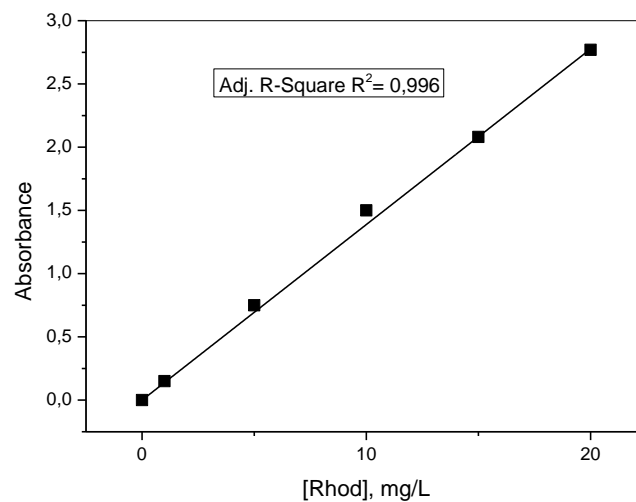


Figure IV.2 : Droite d'étalonnage de la Rhodamine B, T=20 C°

Dans ce travail, les résultats seront représentés en terme de rendement d'adsorption R(%) et de capacité d'adsorption q_e , donnés par les relations suivantes :

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{et} \quad q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (6)$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en colorant (mg/l)

C_e : concentration finale en colorant ou résiduelle à l'équilibre en (mg/l).

V : Volume de la phase aqueuse en (l).

M : Masse en biosorbant en (g)

IV.4. Effet de la concentration initiale en polluant

Les expériences ont été suivies à (20 °C) pour une masse constante de l'adsorbant (0.1 g de biosorbant) et des solutions à concentrations variables du colorant (10 mg/l, 15 mg/l et 20 mg/l) préparés à partir de la solution mère. Les échantillons ont été prélevés à différents moment jusqu'à 120 minutes. Pour chaque essai de chaque concentration on a mélangé 10 ml du colorant avec 0.1 g de biosorbant et sous une agitation à vitesse moyenne. Les résultats sont présentés sur les figures IV.3 et IV.4.

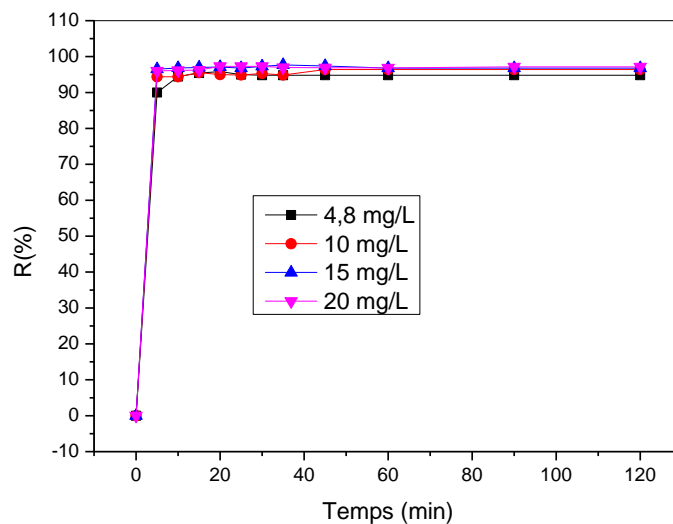


Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale en colorant, t=120min, T=20 °C, m=0.1g, [10,15,20 mg/l], V=10 ml

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

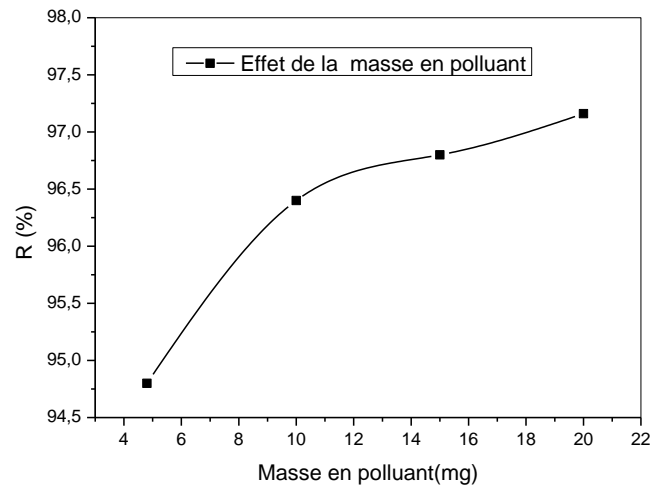


Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale en colorant, $t=90$ min, $T=20$ C°

Les résultats montrent que rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant. Pour ce qui suit, on a fixé la concentration en Rhodamine B à 20 mg/l.

IV.5. Effet du pH

Le pH est un facteur déterminant dans le processus d'adsorption en milieu aqueux. Son impact n'est pas seulement dû à la charge de surface de l'adsorbant, mais il est également lié à la forme ionique des espèces à adsorber. Les expériences sont réalisées à différentes valeurs de pH (1.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 et 11.80) par ajout de HCl et NaOH, (0.1M), une masse de 0.1 g d'adsorbant est ajoutée à 10 ml de la solution de Rhodamine B à (20 mg/l). Les échantillons sont agités à une vitesse moyenne pendant 90 minutes.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

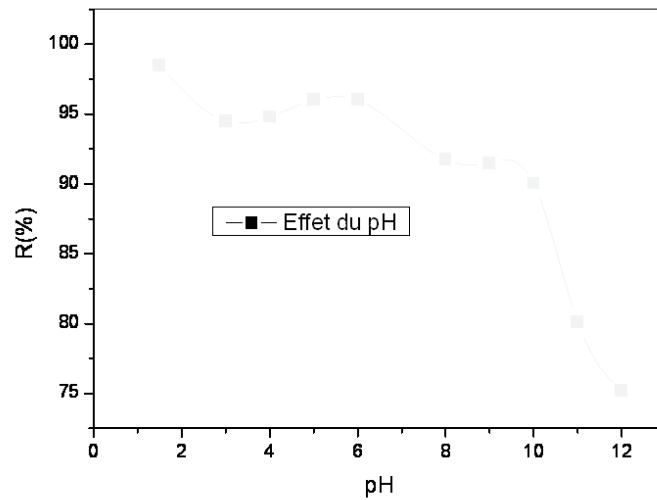


Figure IV.5 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B, $T=20\text{ C}^\circ$, $m=0.1\text{ g}$, $v=10\text{ ml}$, $t=90\text{ min}$, [20 mg/l]

D'après les résultats, on remarque que les rendements quantitatifs sont obtenus à des pH allant de 1.5 jusqu'à 10 et cela est attribué à la présence des deux formes principale : la forme cationique et la forme Zwiterionique, cette dernière apparait à d'un pH supérieur ou égal à $pK_a(\text{Rhod B})=3.7$ [1,2].

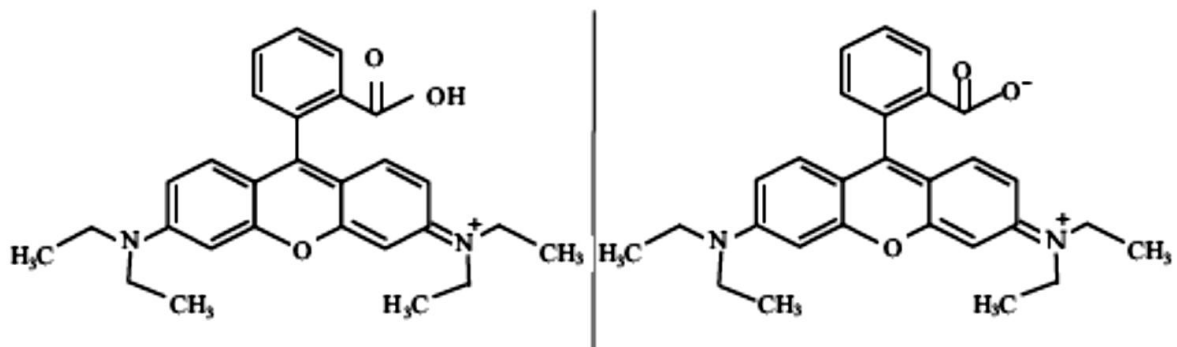


Figure IV.6 : Les formes cationiques et Zwiterionique du colorant Rhodamine B

Comme le colorant Rhodamine B n'est pas protoné à un pH supérieur à 10, il sera repoussé par la surface de du biosorbant chargée négativement [3]. D'où la

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

diminution des rendements d'adsorption à pH supérieur à 10. La diminution graduelle du rendement d'adsorption est au fait que la forme zwitterionique a tendance à se dimériser à des pH inférieurs à 10 en solution aqueuse ainsi la forme dimère est difficilement adsorbée dans les pores du biosorbant contrairement à l'adsorption de la forme monomère.

IV.6. Effet de la masse du biosorbant

La masse en biosorbant a une influence significative sur le processus d'adsorption, car elle détermine la capacité d'adsorption à une concentration initiale donnée en colorant. L'effet de la masse d'adsorbant a été réalisé pour une concentration en Rhodamine B (20 mg/l) fixée à pH = 1.5 et pour des masses variables de l'adsorbant (0.005 g, 0.01 g, 0.03 g, 0.05 g, 0.07 g et 0.085 g) sous agitation moyenne pendant 90 minutes.

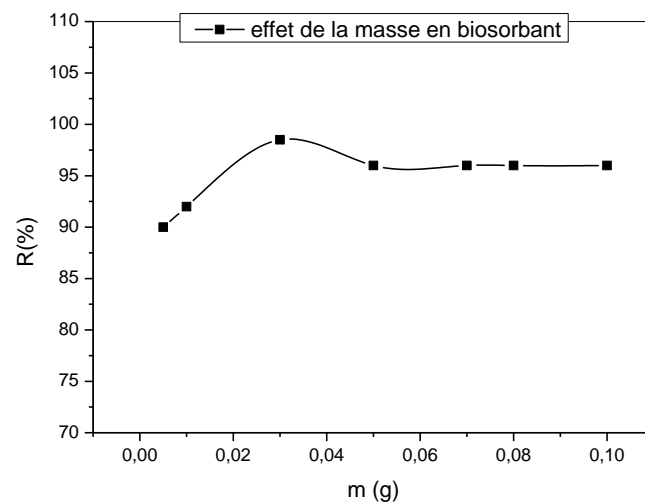


Figure IV.7 : Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B, T= 20 C°, PH=1.5, v=10 ml, [20 mg/l], t=90 min

D'après la figure IV.7, on remarque que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse en support biosorbant, ce qui s'explique par une augmentation du nombre des sites adsorbants. Le maximum est atteint pour m=0.03g. A cet optimum, le rendement d'adsorption est de 97.8 %.

IV.7. Effet du temps de contact

Le temps de contact est un facteur important pour dans les processus d'adsorption. L'adsorption du colorant Rhodamine B a été étudiée en fonction du

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

temps (0-180 min). Nous avons travaillé avec la même concentration du colorant (20 mg/l) à pH = 1.5 et avec une masse de 0.03 g de biosorbant en travaillant dans les mêmes conditions expérimentales. La figure IV.8 rassemble les résultats de la cinétique d'adsorption.

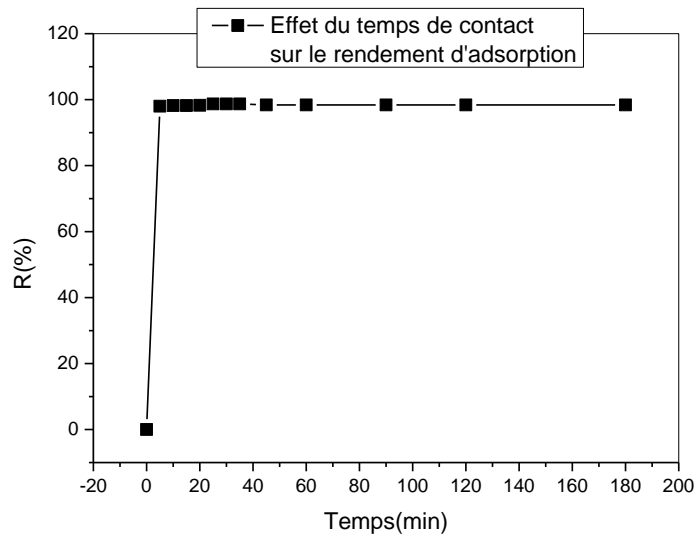


Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B, T=20 C°, t=0-180 min, m=0.03g, v=10 ml, [20 mg/l], PH=1.5

En examinant les résultats, on constate que dès les premières minutes on a des rendements quantitatifs, l'équilibre est atteint à 25 minutes avec un rendement de 98.7%.

IV.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Nous avons tenté d'analyser les données d'adsorption en utilisant les modèles cinétiques : (i) pseudo premier ordre et (ii) pseudo-second ordre.

IV.8.1. Le modèle pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre suppose que le taux de l'occupation des sites de sorption est proportionnelle au nombre de sites inoccupés [4]. La forme générale de ce modèle est exprimée comme étant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

q_t et q_e sont la quantité d'adsorbat (mg/g) au temps t et à l'équilibre, respectivement.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

k_1 est la constante de vitesse de pseudo premier ordre.

La forme intégrée de l'équation est : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$ (8)

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ versus t représente le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e peuvent être obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé (Figure IV.9). Le coefficient de corrélation pour le pseudo-premier ordre était de 0,84.

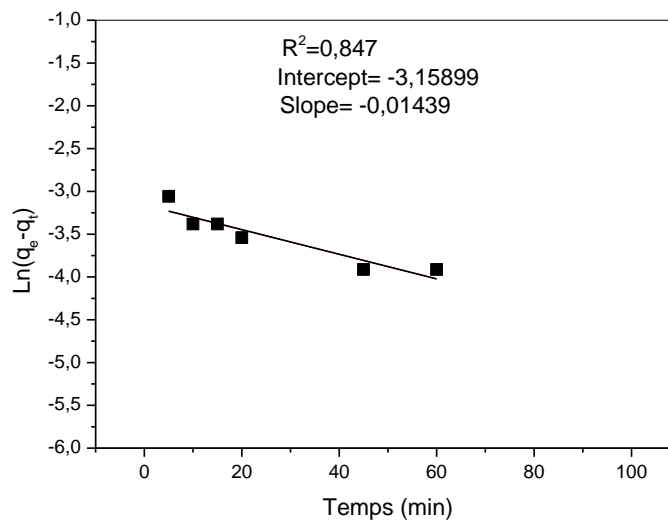


Figure IV.9: Modèle pseudo-premier ordre

IV.8.2. Le Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre [5] est basé sur la capacité de sorption de la phase solide.

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

où k_2 est la constante de vitesse du pseudo-second ordre adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Forme linéaire intégrée de l'équation est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

C'est la forme linéaire du modèle de second ordre. Le graphe de t / q_t versus t figure IV.10 présente les données cinétiques de adsorption de la Rhodamine B sur le

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

biosorbant. Le bon ajustement des données cinétiques par le modèle pseudo second ordre montre une excellente linéarité avec un coefficient de corrélation élevé R^2 . La constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e peuvent être obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (Figure IV.10).

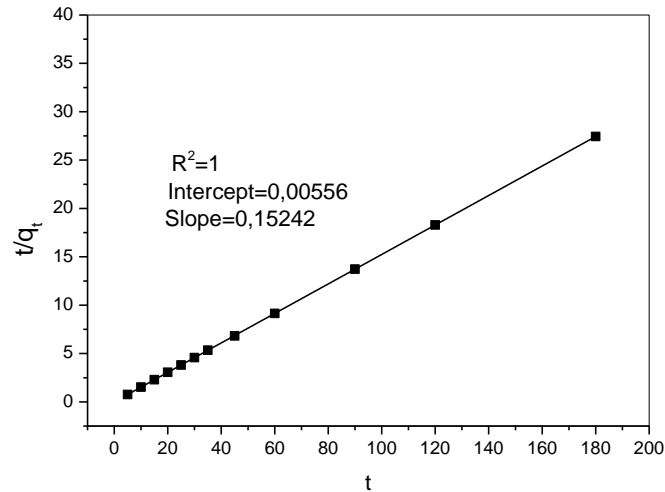


Figure IV.10 : Modèle pseudo-second ordre

A partir des valeurs du coefficient de corrélation la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle pseudo second ordre.

La valeur de k_2 et q_e ont été calculées comme : $4.15 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$, $q_e= 6.5789 \text{ (mg g}^{-1})$. Le coefficient de corrélation du modèle pseudo second ordre est de 1. Cette valeur explique que le processus d'adsorption suit le modèle pseudo second ordre en comparant avec le modèle pseudo premier ordre.

IV.9. Effet de la concentration en Rhodamine B

Les concentrations à étudier est de 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/l préparée à partir de la solution mère 48 mg/L avec une masse d'adsorbant de 0.03 g, les mélanges sont agités à une vitesse moyenne pendant 25 minutes.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

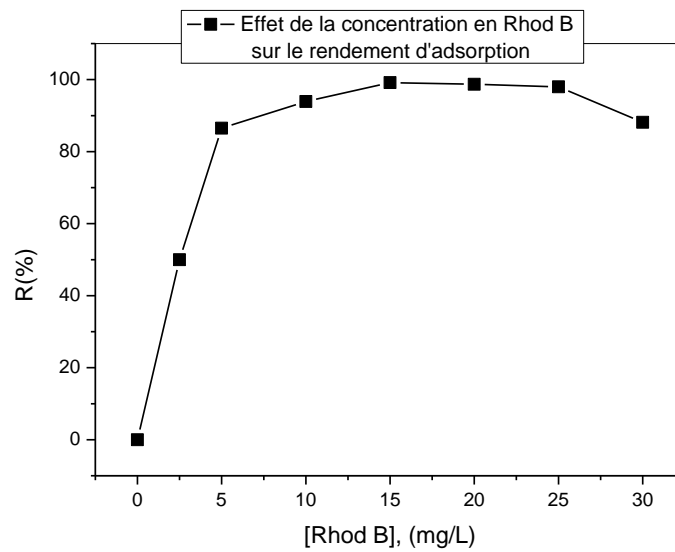


Figure IV.11 : Effet de la concentration en colorant sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B, $T=20\text{ C}^\circ$, $t=25\text{min}$, $m=0.03\text{g}$, $v=10\text{ ml}$, $\text{PH}=1.5$

Comme le montre la figure IV.11, la variation de la concentration initiale en colorant a un effet significatif sur l'adsorption. L'effet de la concentration initiale de rhodamine B sur la capacité l'adsorption montre qu'un maximum de 98.7% du colorant était adsorbé à la concentration initiale en rhodamine de 25 mg/l.

Initialement, le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale après elle devient constante puis une diminution à une concentration de 30 mg/l.

Les résultats indiquent que lorsque la concentration en rhodamine B augmente, l'efficacité d'adsorption augmente progressivement jusqu'à saturation des sites d'adsorption disponibles.

IV.10. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Les données expérimentales pour l'adsorption de la Rhodamine B ont été appliquées à la fois aux modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir comme le montrent les figures IV.12 et IV.13, respectivement.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

IV.10.1 Isotherme de Langmuir

L'expression de Langmuir est valable pour l'adsorption par monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites (homogènes) sans aucune interaction entre molécules adsorbés. L'expression de Langmuir est donnée par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (11)$$

où C_e est la concentration en Rhodamine B à l'équilibre (mg/g); q_{max} capacité d'absorption maximale de Rhodamine B par unité de masse de biosorbant (mg/g); b , constante de Langmuir (L) lié à l'énergie de sorption; b reflète quantitativement l'affinité entre le support biosorbant et les molécules du colorant adsorbées. Les valeurs de q et b sont les caractéristiques du modèle de Langmuir. Ils peuvent être déterminés en linéarisant l'équation ci-dessus.

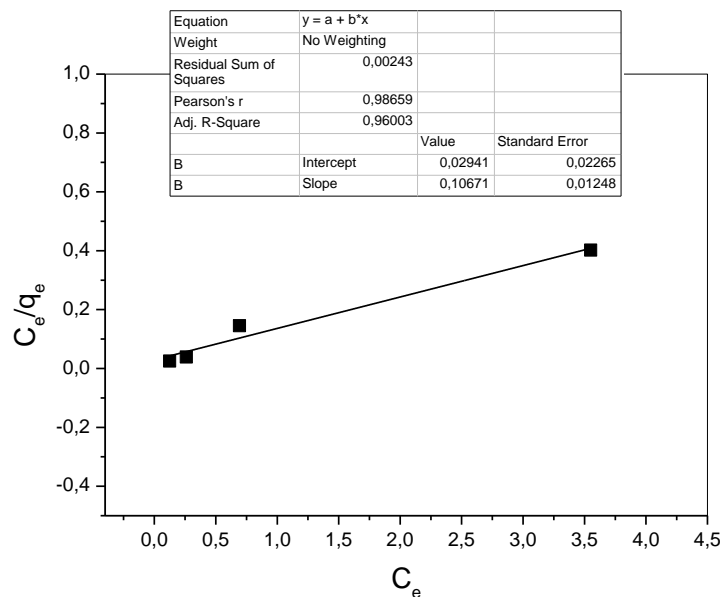


Figure IV.12 : Linéarisation de l'équation de Langmuir

IV.10.2 Isotherme de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich est exprimée par :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (12)$$

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

Où q_e (mg/g) est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité de masse d'adsorbant. C_e (mg/L) représente la concentration d'adsorbat à l'équilibre en solution. K_f et n sont les constantes d'isotherme de Freundlich indiquant respectivement la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

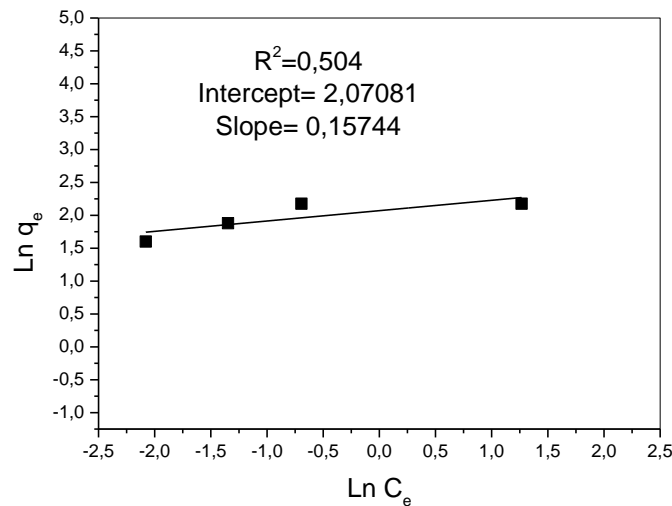


Figure IV.13 : Linéarisation de l'équation de Freundlich

Le coefficient de corrélation $R^2 = 0,96$ de l'isotherme de Langmuir, plus proche de l'unité, montre que le l'équilibre d'adsorption est mieux décrit par l'isotherme de Langmuir.

IV.11. Effet de température

L'effet de la température sur l'élimination de la Rhodamine B par le biosorbant a été étudié à différentes températures 20, 30, 40, 60°C. Nous avons fixé la concentration à (20 mg/l) et le pH à 1.5 avec une masse d'adsorbant de 0.03 g sous agitation moyenne pendant 25 minutes.

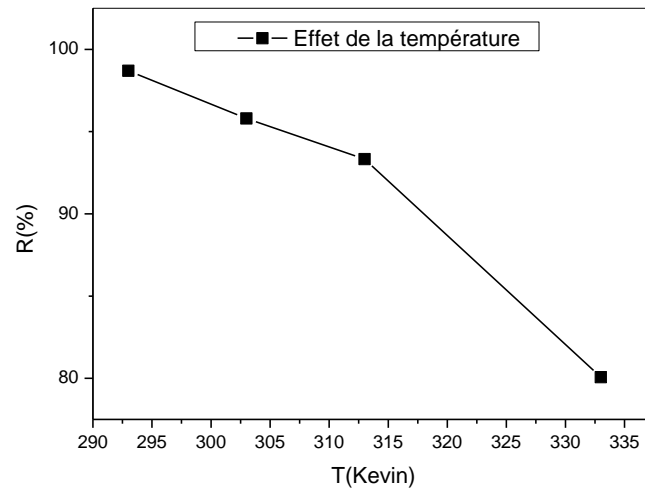


Figure IV.14 : Effet de température sur le rendement d'adsorption de la Rhodamine B, T=20 C°, t=25min, m=0.03g, v=10 ml, [20 mg/l], PH=1.5

D'après les résultats, le rendement d'adsorption diminue graduellement et ne bénéficie pas de l'augmentation de la température.

IV.12. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques reflètent la faisabilité et la nature spontanée d'un processus de biosorption. Des paramètres tels que le changement d'énergie libre (ΔG^0), le changement d'enthalpie (ΔH^0) et le changement d'entropie (ΔS^0) peut être estimé en utilisant des constantes d'équilibre variant avec la température.

Le changement d'énergie libre d'adsorption est donné en utilisant l'Eq. (13) comme rapportés par Milonjic [6] et Canzano et al. [7] :

$$\text{Ln}\Delta G^0 = -RT \text{Ln}K_{\text{Ads}} \quad (13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

Où

R : la constante de gaz parfait (8.314×10^{-3} kJ /mol K).

T : la température (K)

Des équations (13) et (14) on peut écrire :

$$\text{Ln}K_{\text{Ads}} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (15)$$

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

Avec : $K_{Ads} = \frac{q_e}{C_e}$ (16)

A partir de la constante de distribution d'adsorption qui peut être calculée par l'équation (16) et donc tous les autres paramètres thermodynamique pour le colorant Rhodamine B.

ΔH^0 et ΔS^0 peuvent alors être déduits de la pente ($\Delta H^0/R$) et l'interception ($\Delta S^0/R$) du tracé de $\ln K_{Ads}$ versus. $1/T$.

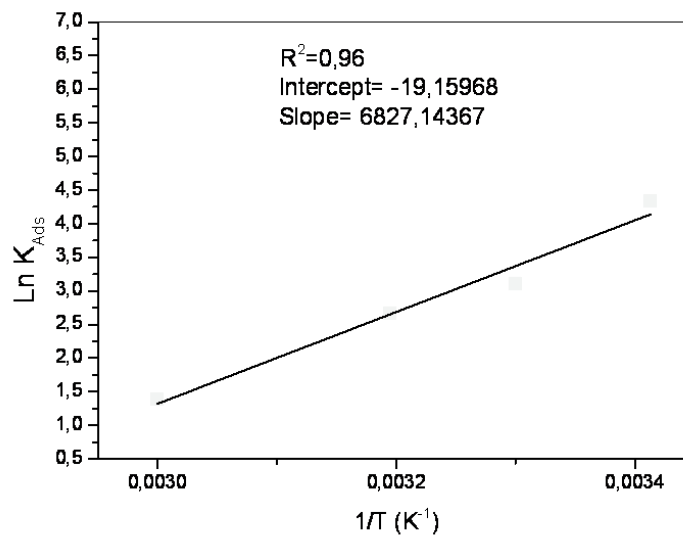


Figure IV.15 : Tracé de $\ln k$ versus. $(1/T)$

Le tracé du $\ln K_{Ads}$ en fonction $1/T$ présenté dans la figure IV.15 donne une droite de pente $\Delta H^0/R$, et une ordonné à l'origine $\Delta S^0/R$. Les paramètres thermodynamiques calculés sont donnés dans le tableau IV.2.

En général, le changement d'énergie libre pour la physisorption est compris entre -20 et 0 kJ/mol et dans une gamme de -80 à -400 kJ/mol pour la chimisorption [8].

Tableau IV.2 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques calculés

Colorant	Température	ΔG^0 (KJ.mole ⁻¹)	ΔH^0 (KJ.mole ⁻¹)	ΔS^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
Rhodamine B	293	-10.097	-56.8	-159.4
	303	-8.503		
	313	-6.909		
	333	-3.721		

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

Le résultat obtenu pour les valeurs de ΔG^0 comprise entre -20 et 0 kJ/mol pour toutes les températures testées, était caractéristique d'une physisorption spontanée; il était en accord avec l'effet antagoniste de la température sur l'adsorption de la rhodamine B (figure). La valeur négative du changement d'entropie a suggéré la diminution du désordre à l'interface solide-solution lors de l'adsorption de la rhodamine B sur le biosorbant.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Rhodamine B par la poudre de caroube

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Antoniou, M.G. and Dionysiou, D.D. (2007) Application of Immobilized Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Creatinine and Phenol, Model Organic Contaminants Found in NASA's Spacecrafts Wastewater Streams. *Catalysis Today*, 124, 215-223.
- [2] Li, Y. and Chen, W. (2011) Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Nanocrystalline TiO₂-Zeolite Surface Composite Catalysts: Effects of Photocatalytic Condition on Degradation Efficiency. *Catalysis Science & Technology*, 1, 802-809.
- [3] Hariprasad, N., Anju, S.G., Yesodharan, E.P. and Suguna, Y. (2013) Sunlight Induced Removal of Rhodamine B from Water through Semiconductor Photocatalysis: Effects of Adsorption, Reaction Conditions and Additives. *Research Journal of Material Sciences*, 1, 9-17.
- [4] Cruz CCV, Da Costa ACA, Henriques CA, Luna AS (2004) Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. *Biomass Bioresour Tech* 91(3):249–257.
- [5] Ho SY, Mckay G (1999) Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem* 34:451–465
- [6] S.K. Milonjic, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1363–1367.
- [7] S. Canzano, P. Iovino, S. Salvestrini, S. Capasso, Comment on Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *WaterRes.* 46 (2012) 4314–4315.
- [8] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, second ed., Wiley, New York, NY, 1999, pp. 187–190.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

Chapitre V. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE DU COLORANT JAUNE TITANE PAR LA POUDRE DE CAROUBE

V.1. Le Jaune titane

Le jaune titane est un colorant triazène de formule $C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$, il est utilisé comme indicateur de coloration et fluorescent en microscopie et aussi pour détecter le magnésium. Les propriétés physicochimiques du jaune titane sont rassemblées dans le tableau V.1.

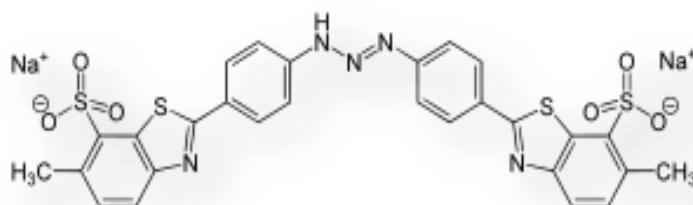


Figure V.1: Formule développée du jaune titane

Tableau V.1: Caractéristiques physicochimiques du jaune titane

<i>Nomenclature</i>	Jaune titane
<i>Synonyme</i>	Sel disodique de l'acide 2,2-(1-thiazène-1,3-diyldi-4,1-phénylène) bis (6-méthyle-7-benzothiazosulfonique)
<i>Formule</i>	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
<i>Masse moléculaire</i>	695.72 g/mol
<i>Aspect</i>	Poudre jaune à brun
<i>L'odeur</i>	Inodore
<i>Gamme de transition</i>	PH 12 ,0-13,0-jaune à orange -rouge
<i>Solubilité</i>	29 g.cm ⁻³
<i>Lambda max</i>	400 nm
<i>Point de fusion</i>	>300 °C

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

Choix de $\lambda(\text{max})$ pour jaune titane

Pour la détermination du $\lambda(\text{max})$ de jaune titane, la solution mère (100 mg/l) est passée dans un domaine spectral de 380 nm à 420 nm. L'absorbance maximale du jaune titane est atteinte à 400 nm.

V.2. Droite d'étalonnage

La droite d'étalonnage du colorant étudié, afin de déterminer la gamme des concentrations pour lesquelles laquelle la loi de Beer-Lambert est valide.

- ❖ Pour le colorant Jaune titane, les solutions filles utilisées [5 à 50 mg/L] ont été préparées en diluant la solution mère.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure V.2 ci-dessous

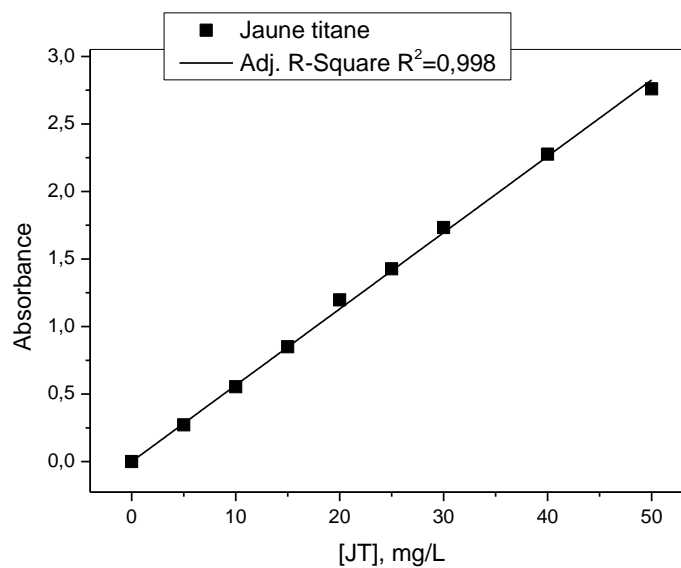


Figure V.2 : Droite d'étalonnage du jaune titane, T=20°C, [5-50 mg/l]

V.3. Effet de la concentration initiale en colorant

Comme la Rhodamine B, après l'établissement de la courbe d'étalonnage nous avons investigué l'effet de la concentration en jaune titane avec une quantité constante de l'adsorbant (0.1 g), les concentrations en jaune titane ont été variées de (5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l, 50 mg/l). la figure V.3 illustre les résultats de l'adsorption.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

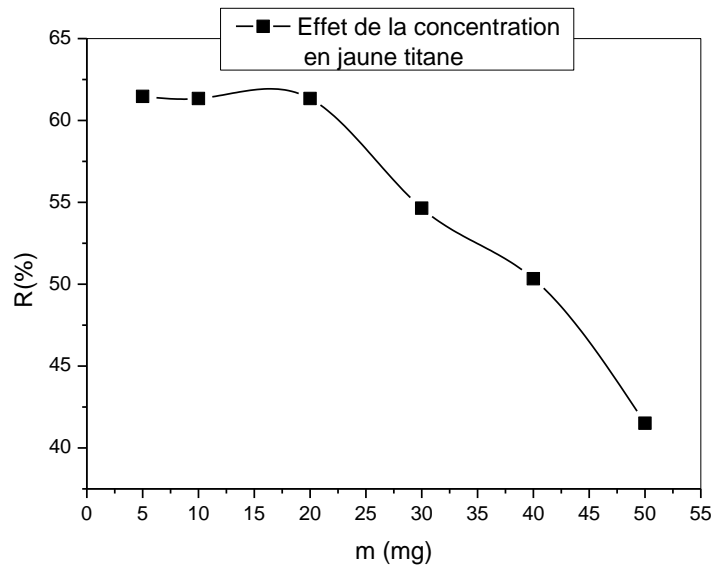


Figure V.3 : Effet de la concentration initiale en colorant, $T=20^{\circ}\text{C}$, $v=25$ ml, $m=0.1\text{g}$, $t=90$ min

D'après la figure V.3, le taux d'élimination du jaune titane est le même entre les concentrations de 5 mg/L à 20 mg/L, puis il commence à diminuer en dépassant cette concentration.

D'un point de vue économique il est plus intéressant d'extraire le maximum de colorant avec la même quantité en biosorbant pour cela nous avons choisi d'étudier les autres paramètres avec une concentration en jaune titane de 40mg/L.

V.4. Effet du pH

Dans le but d'examiner l'effet du pH du milieu sur le rendement d'adsorption nous avons varié le pH la solution du jaune titane de 1.5, 3.0, 4.71, 7.0, 8.90, 10.0, 11.0 à 11.90. Pour chaque échantillon on a mélangé 25 ml de la solution contenant le colorant (40 mg/l) avec 0.1 g d'adsorbant et les solutions ont été agitées pendant 90 minutes. La variation de pH ne fait que diminuer les rendements d'adsorption pour le jaune titane. Le meilleur rendement d'adsorption est atteint à $\text{pH}=4.7$.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

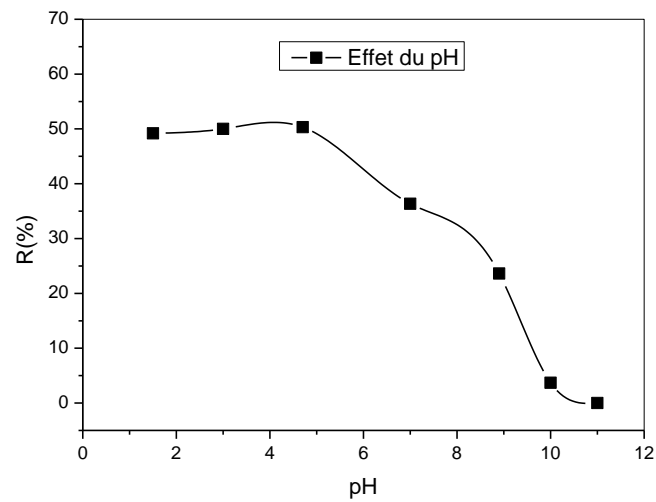


Figure V.4 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption du jaune titane , T=20°C, v=25 ml, m=0.1g, t=90 min, [40 mg/l]

V.5. Effet de la masse d'adsorbant

Les expériences ont été réalisées avec une concentration constante du colorant (40 mg/l) et des masses variables d'adsorbant [0.005 g ,0.01 g ,0.025 g ,0.03 g, 0.05 g, 0.07 g et 0.085 g] sous agitation moyenne pendant 90 minutes.

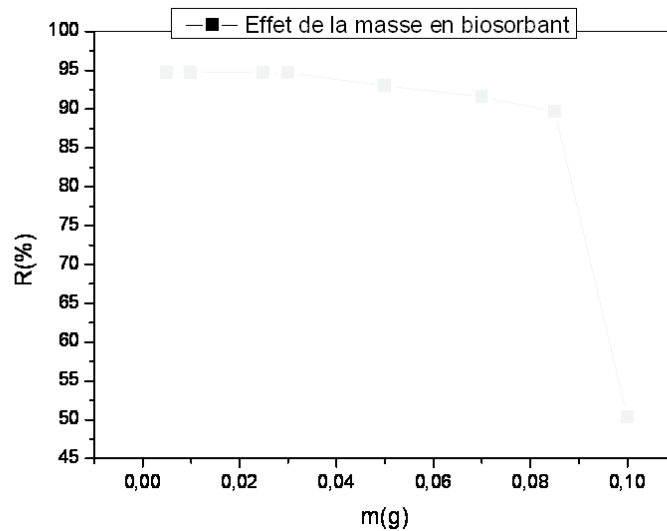


Figure V.5 : Effet de la masse en biosorbant sur le rendement d'adsorption du jaune titane , T=20 C°, t=90 min , [40 mg/]

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

La figure V.5 montre l'effet de la quantité en support biosorbant sur l'élimination du colorant. Le pourcentage de l'élimination du colorant est le même dans l'intervalle de 0.01g jusqu'à 0,03 g puis il diminue. Avec l'augmentation de la masse en biosorbant, la quantité du colorant adsorbé par unité de masse de biosorbant diminue, cela signifie que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la dose d'adsorbant.

En effet, une forte accumulation de l'adsorbant et la haute disponibilité des sites actifs entraînent une diminution de la capacité d'adsorption. Ainsi, à une quantité constante de concentration de colorant et en quantités croissantes de biosorbant, l'élimination des colorants est limitée [1]. Donc 0,01 g de biosorbant a été choisi comme masse optimale de support biosorbant.

V.6. Effet du temps de contact

Nous avons suivi le même protocole suivi avec la Rhodamine B, nous avons introduit 25 ml de la solution de jaune titane (40 mg/l) avec une masse de 0.01 g de biosorbant. Les échantillons sont agités à une vitesse moyenne et prélevés à différents moments de 5 à 180 minutes.

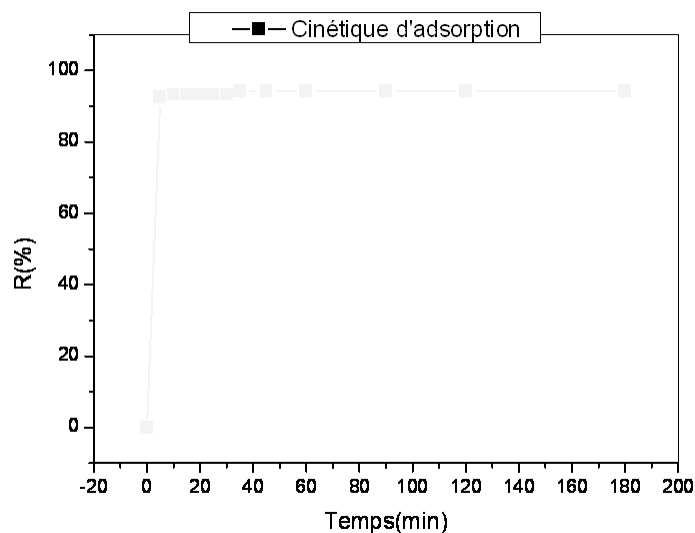


Figure V.6 : Effet du temps de contact sur le rendement d'adsorption du jaune titane
T=20 C°, m=0.01g , t=5-180 min , v=25 ml , [40 mg/l]

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

L'étude cinétique montre que l'équilibre est atteint à 35 minutes pour le jaune titane ce qui s'explique par le transfert lent par rapport à la rhodamine B le meilleur rendement d'adsorption est de 94.13 %.

V.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

V.7.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre

Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ versus t est représenté sur la figure .L'application du pseudo-premier ordre nous amène au résultats rassemblés sur la figure V.7.

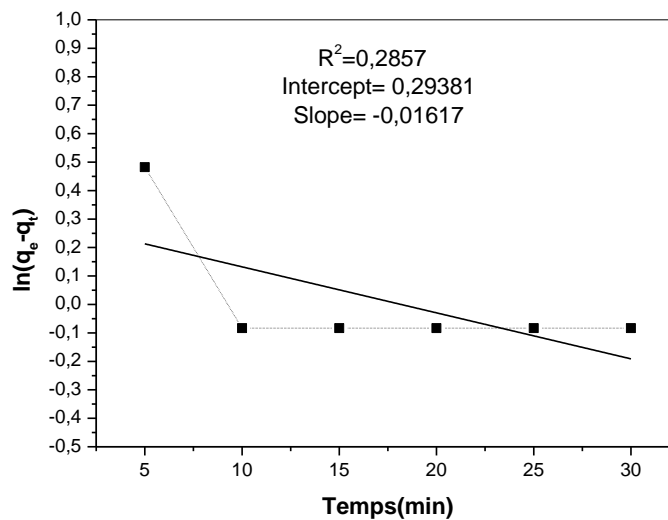


Figure V.7 : Le modèle cinétique pseudo-premier ordre

Au vu de la valeur du coefficient de corrélation, ce modèle n'est applicable à l'adsorption du jaune titane par le biosorbant étudié.

V.7.2. Le modèle cinétique pseudo-second ordre

Le tracé de t/q_t versus t pour le modèle du pseudo second ordre est donné par la figure V.8.

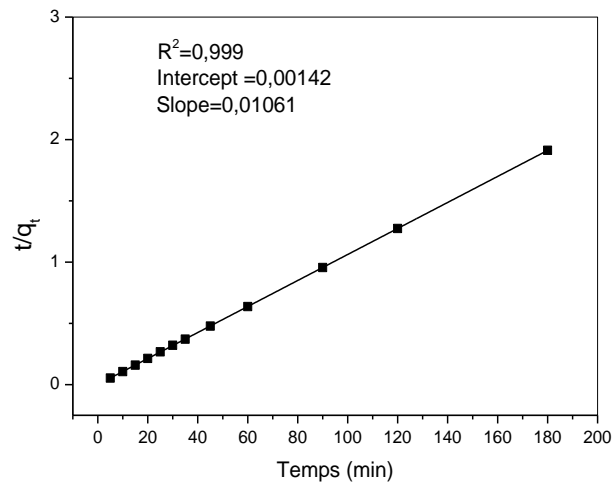


Figure V.8 : Le modèle cinétique pseudo-second ordre

En comparant les valeurs du coefficient de corrélation des deux modèles ; la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle pseudo second ordre. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine on calcul ainsi : $k_2=0.0792(\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$, $q_e=94.25 \text{ mg/g}$.

V.8. Effet de la concentration du colorant

On a utilisé une masse constante d'adsorbant de 0.01 g avec des concentrations variables du colorant de 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l, 50 mg/l, 60 mg/l, 70 mg/l et 80 mg/ avec une agitation moyenne pendant 35 minutes.

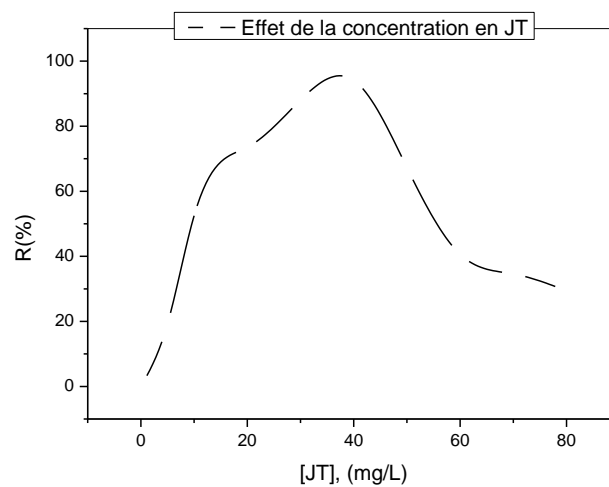


Figure V.8 : Effet de la concentration du colorant sur le rendement d'adsorption du jaune titane, $T=20 \text{ C}^\circ$, $t=35 \text{ min}$, $m= 0.01 \text{ g}$, $v= 25 \text{ ml}$

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

On constate que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Jaune titane jusqu'à atteindre une valeur de 94.13 % à 40mg/l, au-delà de cette concentration il diminue graduellement.

V.9. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

V.9.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'isotherme de Langmuir a été utilisé pour décrire les phénomènes de sorption observés et suggère que l'absorption se produit sur une surface homogène par monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées.

Selon l'isotherme de Langmuir la présentation des résultats expérimentaux nous donne la figure V.10.

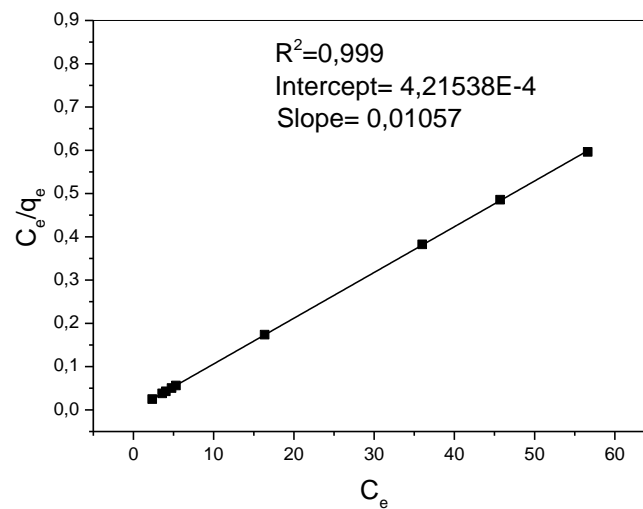


Figure V.10 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir

Selon l'isotherme de Langmuir la capacité d'adsorption calculée $q_e=94.6$ mg/g est proche de la valeur expérimentale 94.13 mg/g.

V.9.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique aux processus d'adsorption non-idéal sur des surfaces hétérogènes et la forme linéaire de l'isotherme est représentée sur la figure V.11.

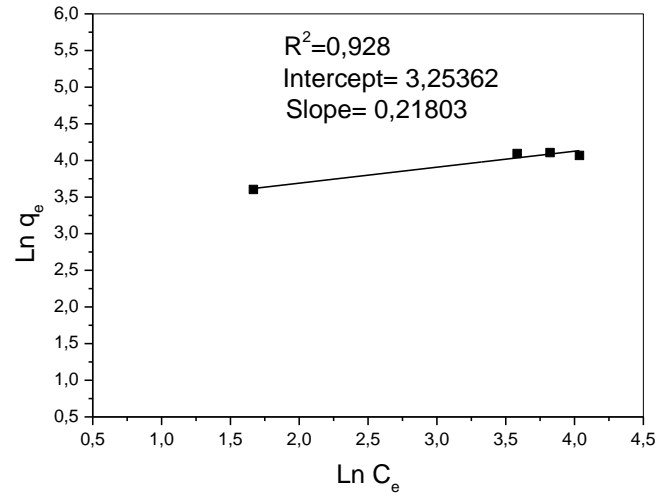


Figure V.11 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich

A partir des tracés des deux isothermes et des valeurs de coefficients de corrélation on conclut que l'isotherme de Langmuir décrit bien l'équilibre l'adsorption du Jaune titane par le biosorbant.

V.10. Effet de la température

Cette étude a été réalisée par une concentration du colorant constante (40 mg/l) et une masse d'adsorbant constante, nous avons introduit dans des béchers à 50 ml un volume de 25 ml de la solution contenant le colorant avec la masse de la caroube et les mettre dans un bain marie, sous une agitation de 35 minutes. Les températures à étudier sont variables 20 °C, 30 °C, 40 °C, 60 °C.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

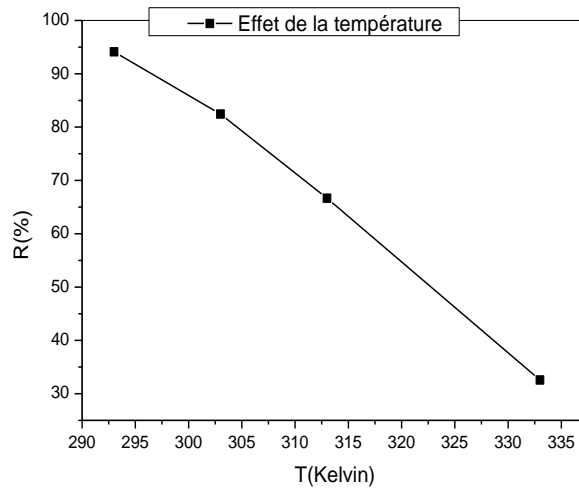


Figure V.12 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption du jaune titane, T=20 C°, t= 35 min, m=0.01g, v= 25 ml, [40 mg/l]

La température aura un effet antagoniste sur l'adsorption du colorant jaune titane ce qui se traduit par une baisse des rendements d'adsorption dans la gamme des températures étudiées.

V.11. Calcul des paramètres thermodynamiques

Pour étudier la faisabilité du procédé d'adsorption, les changements des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, l'enthalpie et d'entropie peuvent être estimés à partir du tracé de $\ln K_{Ads}$ Versus. $1/T$. A partir des résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du jaune titane on trace $\ln K_{Ads}$ en fonction de $1/T$ on obtient ainsi la figure V.13 ci-dessous.

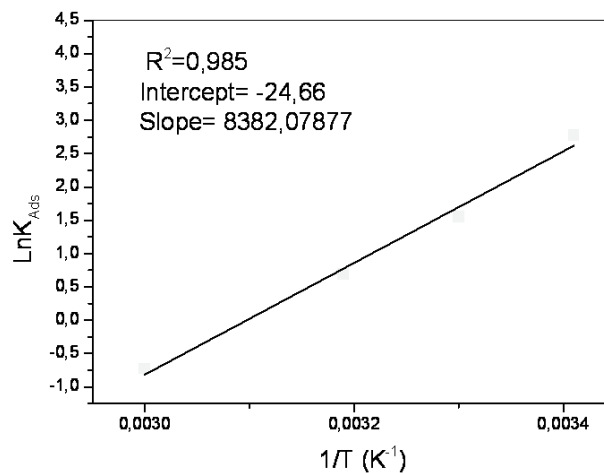


Figure V.13 : Tracé de $\ln k$ versus. $(1/T)$

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du jaune titane sont donnés sur le tableau V.2.

Tableau V.2 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques calculés

Colorant	Température	ΔG^0 (KJ.mole ⁻¹)	ΔH^0 (KJ.mole ⁻¹)	ΔS^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
Jaune titane	293	-9.254	-69.378	-205.2
	303	-7.202		
	313	-5.181		
	333	-1.0464		

La valeur négative de l'enthalpie indique que le processus est exothermique et par conséquent l'adsorption ne bénéficie pas de l'apport énergétique. Le signe négatif d'entropie ($\Delta S^0 < 0$) montre qu'il y a une diminution du désordre en raison de l'association entre le colorant et le biosorbant. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG^0 comprise entre -20 et 0 kJ/mol pour toutes les températures testées, indiquent qu'on est en présence d'une physisorption et que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant – adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport d'énergie au système.

Chapitre IV. Etude de l'extraction liquide-solide du colorant Jaune titane par la poudre de caroube

Références bibliographiques du chapitre V

[1] A. Saad, I. Bakas, J.-Y. Piquemal, S. Nowak, M. Abderrabba, M.M. Chehimi, Mesoporous silica/polyacrylamide composite: Preparation by UV-graft photopolymerization, characterization and use as Hg(II) adsorbent, Applied Surface Science, 367 (2016) 181-189.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

De la présente étude, nous pouvons conclure que la poudre de caroube utilisée comme biosorbant à faible coût issu de la biomasse était un véritable adsorbant vert qui peut éliminer efficacement les deux colorants cationique et anionique en solution aqueuse.

L'extraction solide-liquide des deux colorants dépendait du pH, le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la dose du biosorbant. Les résultats ont montré que le l'adsorption maximale se produit à pH=1.5 pour la Rhodamine B tandis que le meilleur taux d'élimination du Jaune titane est atteint à pH=4.7. L'équilibre d'adsorption a été atteint à 25 min pour la rhodamine b et 35 min pour le jaune titane.

Les données cinétiques ont été décrites avec succès par un modèle cinétique de pseudo-second ordre pour les deux colorants étudiés.

Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide des isothermes de Langmuir et Freundlich. Sur la base des coefficients de corrélation, l'isotherme de Langmuir décrit adéquatement l'adsorption des deux colorants dans les conditions étudiées. Afin de déterminer la spontanéité du processus de l'adsorption, l'enthalpie, l'énergie de Gibbs et l'entropie ont été déterminées.

Le signe négatif de l'énergie de Gibbs indique que l'adsorption de la Rhodamine B et du Jaune titane par le biosorbant, est spontanée et qu'on est en présence d'une physisorption d'où la possibilité de régénérer notre biosorbant pour plusieurs cycles d'adsorption. La valeur négative de l'enthalpie indique que le processus est exothermique et le signe négatif d'entropie montre qu'il y a une diminution du désordre dans le système en raison de l'association entre le colorant et le biosorbant.

Tous les résultats ont montré que la poudre de caroube utilisée comme biosorbant issu de la biomasse est une alternative à faible coût pour l'élimination des colorants en question. Ce nouveau matériau vert obtenu à partir de la plante *Ceratonia siliqua L.* s'est avérée efficace, économique et respecte mieux l'environnement pour l'élimination des colorants Rhodamine B le Jaune titane à partir des solutions aqueuses, il peut être utilisé potentiellement pour l'élimination d'autres polluants nocifs de nature chimique organique ou inorganique.