



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de chimie

Filière chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : Chimie Appliquée

THEME

Adsorption d'un Polluant par Un produit Naturel

Etudiants : Bourzak Aicha Lyna

Kara Amina

Devant le jury composé de :

President : Pr A.Belhakem

Examinatrice : Dr S.Bourahla

Encadrant : Dr N.Messaoudi

CO-Encadrant : Dr N.Benyekkou

Année universitaire 2020/2021.

REMERCIEMENT

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail est réalisé au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (**STEVA**), Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, sous la direction du **Dr N.MESSAOUDI** et la Doctorante **N. BENYEKKOU**.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui nous ont permis d'évoluer dans la réflexion et l'élaboration de ce travail. Plus particulièrement, nous tenons à remercier :

- **Dr N.MESSAOUDI** on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.
- **Dr N. BENYEKKOU**, pour sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir codirigé et guidé pas à pas dans notre travail.
- la directrice du laboratoire **Pr F.ABDELMELEK** , **Pr A. ADDOU** ; et la techniciennes **F. DAMEN**, de nous avoir accueilli au sein du laboratoire **STEVA**, et de nous avoir permis de réaliser notre projet de fin d'étude dans les meilleures conditions.
- Nous voudrions également remercier tous les enseignants que nous avons eu l'honneur de connaître et d'apprécier durant toutes ces années d'études.

DEDICACES

Je dédie le présent travail à :

Mes parents pour leurs sacrifices, leur rigueur, leur assistance sans lesquelles rien de ceci ne serait réalisé. Ils n'ont ménagé aucun effort pour ma réussite. Ce travail est le faible témoignage de ma reconnaissance, voyez-en toute mon affection. Que Dieu vous prête vie afin que vous jouissiez des fruits de vos bienfaits.

Mes frères et sœurs, votre amour fraternel m'a été d'un grand secours. Ce travail n'est qu'un exemple à dépasser absolument ;

Mes amis avec qui j'ai partagé mes peines et joies, recevez ici le signe de ma sympathie.

Lyna

Dédicace

De ma part, et avec des grands sentiments et d'une joie immense que je dédie ce travail à mes très chers parents qui ont sacrifiés pour que je réussisse.

A ma mère, la source d'amour, de force et de tendresse qui est ma lumière dans la vie

A mon marie pour son soutien infinie

A ma sœur qui ma soutenu à tout moment

A tous ceux qui ont un jour compté beaucoup dans ma vie.

amina

Résumé :

L'objet de notre travail c'est l'utilisation d'un déchet agroalimentaire très rejeté dans notre nature pour la préparation d'un charbon actif, et son application dans l'adsorption des colorants nocive qui se retrouvent dans les rejets des industries textiles tel que : le bleu de méthylène (BM).

Le charbon actif a été préparés par activation thermique et chimique. L'étude par adsorption a été effectuée en fonction du pH, indice de bleu méthylène, la masse de charbon actif, le temps de contact et de la température. L'élimination du colorant (BM) a été suivie par spectrophotométrie UV à 664 nm. Les isothermes d'adsorption obtenue vérifient le modèle de Freundlich pour la majorité des adsorbants, spécifique à une adsorption maximale du polluant et pour la cinétique on a vécue après nos expériences et nos calculs que le deuxième ordre est mieux adapté que le premier ordre. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} montrent que le processus d'adsorption est spontané. Les valeurs ΔH_{ads} sont positive traduisant que le processus est endothermique.

Mot clés : adsorption, charbon actif, bleu de méthylène, activation thermique, activation chimique, colorant.

Abstract :

The object of our work is the use of an charcoal waste very rejected in our nature for the preparation of a charcoal, and its application in the adsorption of the harmful dyes which are found in the rejects of the textile industries such as: the blue of methylene (BM).

The charcoal were prepared by thermal and chemical activation. The adsorption study was performed as a function of pH, methylene blue index, mass of charcoal, contact time and temperature. Dye removal (BM) was monitored by UV spectrophotometry at 664 nm. The obtained adsorption isotherms verify the Freundlich model for the majority of the adsorbents, specific to a maximum adsorption of the pollutant and for the kinetics we experienced after our experiments and calculations that the second order is better suited than the first order. Negative values of ΔG_{ads} show that the adsorption process is spontaneous. The ΔH_{ads} values are positive translating that the process is endothermic.

Key words: adsorption, charcoal, methylene blue, thermal activation, chemical activation, dye.

ملخص:

الهدف من عملنا هو استخدام نفايات زراعية مرفوضة جدا بطبيعتنا لتحضير مادة الكربون النشط ، وتطبيقها في امتزاز الأصباغ الضارة الموجودة في مرفوضات الصناعات النسيجية مثل: أزرق الميثيلين (BM) .

تم تحضير الكربون النشط عن طريق التنشيط الحراري والكيميائي. تم إجراء دراسة الامتزاز كدالة للرقم الهيدروجيني ، ومؤشر الميثيلين الأزرق ، وكتلة الكربون النشط ، ووقت التلامس ودرجة الحرارة. تمت مراقبة إزالة الصبغة (BM) بواسطة قياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية عند 664 نانومتر. تتحقق متساويات الامتزاز التي تم الحصول عليها من نموذج Freundlich لغالبية الممتزات ، خاصة بأقصى امتصاص للملوثات وللحركات التي مررنا بها بعد تجاربنا وحساباتنا أن الترتيب الثاني هو الأنسب من الدرجة الأولى. تظهر القيم السلبية لـ ΔG_{ads} أن عملية الامتزاز تلقائية. قيم ΔH_{ad} هي موجبة مما يعني أن العملية ماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون النشط ، الميثيلين الأزرق ، التنشيط الحراري ، التنشيط الكيميائي ، الصبغة.

Sommaire

Listes des tableaux

Listes des Figures

Listes d'abréviation

Liste des équations

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	17
<i>CHAPITRE I :PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	19
<i>I.1. PARTIE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS</i>	21
<i>I.1.1. Définition:</i>	21
<i>I.1.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS:</i>	21
<i>I.1.3. Classification chimique :</i>	22
<i>I.1.3.1. Les colorants azoïques :</i>	22
<i>I.1.3.2. Les colorants anthraquinoniques :</i>	22
<i>I.1.3.3. Les colorants triphénylméthanés :</i>	22
<i>I.1.3.3. Les colorants Indigoïdes :</i>	23
<i>I.1.3.4. Les colorants xanthènes :</i>	23
<i>I.1.3.5. Les phtalocyanines :</i>	23
<i>I.1.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés :</i>	24
<i>I.1.4. Classification tinctoriale :</i>	24
<i>I.1.2. Bleu de Méthylène :</i>	25
<i>I.1.2.1. Définition :</i>	25
<i>I.1.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques :</i>	25
<i>I.1.2.3. Applications :</i>	26
<i>I.1.2.4. Toxicité du bleu de méthylène :</i>	26
<i>I.2. PARTIE II : L'ADSORPTION</i>	26
<i>I.2.1. Définition :</i>	26
<i>I.2.2. TYPES D'ADSORPTION:</i>	27
<i>I.2.2.1. Adsorption Physique :</i>	27
<i>I.2.2.2. Adsorption Chimique :</i>	27
<i>I.2.3. Mécanisme d'adsorption:</i>	27
<i>I.2.4. Les Facteurs Influençant l'adsorption :</i>	28
<i>I.2.5. Isothermes d'adsorption :</i>	28
<i>I.2.5.1. Isothermes de type L :</i>	29
<i>I.2.5.2. Isothermes de type H :</i>	29
<i>I.2.5.3. Isothermes de type S :</i>	29
<i>I.2.5.4. Isothermes de type C :</i>	29
<i>I.2.6. Modélisation Des Isothermes d'équilibre D'adsorption :</i>	29
<i>I.2.6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir :</i>	29
<i>I.2.6.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich :</i>	30
<i>I.2.7. Cinétique d'adsorption :</i>	31
<i>I.2.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren):</i>	31
<i>I.2.7.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :</i>	31

I.3. PARTIE III : L'ADSORBANT	31
I.3.1. Généralités sur les adsorbants :.....	31
I.3.2. Les adsorbants industriels :.....	32
I.3.3. Les bio-adsorbants :.....	32
I.3.4. L'activation :.....	32
I.3.4.1. Activation Physique :.....	32
I.3.4.2. Activation chimique :.....	33
CHAPITRE II :.....	34
II.1. MATERIEL UTILISEES :.....	35
II.1.1. Petit Matériel :.....	35
II.1.2. Appareillage :.....	35
REACTIFS :.....	35
II.2. PREPARATION DES REACTIFS :.....	36
II.2.1. Préparation du BM :.....	36
II.3. ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE :.....	36
II.3.1. Loi de Beer-Lambert :.....	37
II.3.2. Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible :.....	37
II.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :.....	38
II.4.1. Principes de la spectroscopie infra- rouge :.....	38
II.4.2. Préparation d'un échantillon Infra-Rouge :.....	39
II.5. METHODE D'ACTIVATION :.....	39
II.5.1. L'activation thermique (carbonisation) :.....	39
Carbonisation dans un four à moufle :.....	39
L'activation chimique :.....	39
II.6. ETUDE CINETIQUE DE L'ELIMINATION DES COLORANTS BM PAR LA POUDRE BIO 1 ET BIO 2 :.....	40
II.6.1. Effet du temps :.....	40
II.6.2. La Cinétique :.....	41
II.6.3. Effet de la masse de sorbant :.....	41
II.6.4. Effet de pH de la solution sur le taux d'élimination :.....	41
II.6.5. Effet des isothermes :.....	42
II.6.6. Etude de l'influence de la température :.....	42
II.7. DETERMINATION DU PH DE LA CHARGE NULLE DE L'ADSORBANT (P_{HPZC}) :.....	43
II.8. INDICE DE BLEU DE METHYLENE :.....	43
II.9. SURFACE SPECIFIQUE :.....	43
CHAPITRE III :.....	45
III.1. DETERMINATION DE A_{MAX} :.....	46
III.2. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE :.....	46
III.3. ETUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE :.....	47
III.3.1. Influence de masse de Bio-adsorbant sur le bleu de méthylène	47
III.3.2 Influence du temps de contact sur l'adsorption	48
III.3.3. Modélisation de la cinétique :.....	50
<input type="checkbox"/> Modèle cinétique du pseudo premier ordre	51
<input type="checkbox"/> Modèle cinétique du pseudo premier Deuxième :	52
III.3.4. Isothermes d'adsorption :.....	55

□ <i>Le modèle de Langmuir</i>	55
□ <i>Le modèle de Freundlich</i>	56
<i>III.3.5. Influence de la température sur le processus d'adsorption :</i>	58
<i>III.3.6. Indice du Bleu de Méthylène :</i>	61
CONCLUSION GENERALE	64
REFERENCE BIBLIOGRAPHIE	65

Listes des tableaux

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	21
Tableau 2: la Classification tinctoriale.	24
Tableau 3: représente les caractéristique physico-chimiques du BM.	25
Tableau 4: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM à 664 nm	46
Tableau 5: Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination du BM.	54
Tableau 6: Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de BM par Bio-adsorbant 1 et par Bio-adsorbant 2.	57
Tableau 7: Paramètres thermodynamiques de l'élimination du BM pour les deux Bio- adsorbants	61
Tableau 8: Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour les deux Bio-adsorbants	61

Listes des figures :

Figure 1:exemple de colorant azoïque	22
Figure 2:Exemple de colorant anthraquinonique	22
Figure 3:Exemple de colorant triphénylméthane	23
Figure 4:Exemple de colorant indigoïdes	23
Figure 5: Exemple de colorant xanthènes.....	23
Figure 6:Exemple de colorant phtalocyanines	24
Figure 7:Exemple de colorant nitré	24
Figure 8:Les Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	27
Figure 9:Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	28
Figure 10:Classification des isothermes d'adsorption de Giles	29
Figure 11:Classification des isothermes d'adsorption de Giles.....	30
Figure 12:solution mère de bleu méthylène.....	36
Figure 13:déchets solide de cacahouètes	37
Figure 14:SHIMADZU IR Prestige-21 de type VIEW IR	38
Figure 15:carbonisation dans un FM.....	39
Figure 16:schéma qui montre les procédés thermique	40
Figure 17:agitation magnétique.....	40
Figure 18:analyses UV	41
Figure 19:effet de température élevée	42
Figure 20:effet de température basse.....	43
Figure 21:Spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène	46
Figure 22:Courbe d'étalonnage du BM à 664 nm.....	47
Figure 23: Evolution le taux d'adsorption de BM en fonction de la massa de Bio-adsorbant.1 à différents traitement.....	47
Figure 24:Evolution le taux d'adsorption de BM en fonction de la massa de bio-adsorbant.2 à différents traitements	48
Figure 25:Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par Bio-adsorbant.1 à différents traitement	49
Figure 26:Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par Bio-adsorbant.2 à différents traitement	50
Figure 27:Cinetique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants BM par le matériau du Bio-adsorbant. à concentration initiale de 100 mg/l.....	51
Figure 28:Cinetique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants BM par le Bio-adsorbant.2 à concentration initiale de 100 mg/l.....	52
Figure 29:Cinetique du pseudo second ordre d'élimination du colorant BM par le Bio-adsorbant.1 à concentration initiale de 100 mg/l.....	53
Figure 30:Cinetique du pseudo second ordre d'élimination du colorant BM par le bio-adsorbant.2 à concentration initiale de 100 mg/l.....	53
Figure 31:Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le Bio-adsorbant 2 à différents traitements.....	55
Figure 32:Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le Bio-adsorbant 2 à différents traitements.....	56
Figure 33:Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le bio-adsorbant 1 à différents traitements.	57

Figure 34:Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le bio-adsorbant 2.....	57
Figure 35:Influence de la température sur l'adsorption du BM par Bio-adsorbant 1.	59
Figure 36:Influence de la température sur l'adsorption du BM par bio-adsorbant 2.	59
Figure 37: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de BM sur le Bio adsorbant 1.	60
Figure 38:Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption de BM par Bio-adsorbant 2.	60
Figure 39:Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour le bio-adsorbant.1 à différents traitement.	62
Figure 40:Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour le bio-adsorbant.2 à différents traitement.	63

Listes des équations

$x_m = V \cdot K C_e + k C_e$:Équation 2	30
$C_e x_m = 1/K V C_e + k V$:Équation 3	30
$x_m = K_f C_e$:Équation 4	30
$\ln x_m = \ln K_f + \ln C_e$:Équation 5	30
$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 \cdot t$:Équation 6.....	31
$t/Q_t = 1/K_2 \times Q_e^2 + t/Q_e$:Équation 7.....	31
$A_\gamma = \log O = \varepsilon(\gamma) C_{il}$:Équation 8	37
$y = a x + c$:Équation 9	37
$X_p = (\text{la masse de l'acide phosphorique}) / (\text{la masse d'adsorbant})$:Équation 10	39
$\mathbf{IBM} = (\mathbf{C}_o - \mathbf{C}_f) \times \mathbf{V}_m$:Équation 11	43
$\mathbf{SBM} = \mathbf{Q}_m \times \mathbf{A} \times \mathbf{N}_M$:Équation 12	43
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$:Équation 13	51
$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{(k_2 q_e^2)}$:Équation 14.....	52
$Q_e = K_F C_e^{1/n}$:Équation 15.....	56
$\ln K_d = (-\Delta H^\circ / R.T) + (\Delta S^\circ / R)$:Équation 16	58
$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / T$:Équation 17	60

Listes d'abréviation :

BM : bleu de méthylène

A : Absorbance.

Abs : Absorbance

BM : bleu de méthylène.

C : Concentration molaire (mol/L).

C₀ : Concentration initiale (mg/L).

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

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L).

K₁ : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre (min⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

K_D : Coefficient de diffusion interne (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

K_F : Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)}l^{1/n}.g⁻¹).

K_L : Constante de Langmuir (L/g).

I : Epaisseur de la cuve (cm).

m : Masse de l'adsorbant (g).

M : Masse molaire (g/mol).

MC : marc de café.

n : Coefficient de Freundlich.

Q_e : Quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).

Q_t : Quantité d'adsorbant fixé à l'instant t (mg/g).

R : Constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹).

R² : Coefficient de corrélation.

RL: Facteur de séparation.

t : Temps (min).

T : Température (°C ou K).

I/I₀ : Transmittance de la solution.

V : Volume de la solution (L).

pH : Potentiel Hydrogène.

Symboles grecs

% : Taux d'élimination du colorant par l'adsorbant.

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (J.mol⁻¹)

ΔS° : Variation de l'entropie standard (J.mol⁻¹.K⁻¹).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard (J.mol⁻¹).

ε : Coefficient d'absorption (L.mol.cm).

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale (nm).

ω : Vitesse d'agitation (trs/min).

Introduction Générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier et dans les industries alimentaires et cosmétiques [1]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2], ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [3].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérives [4].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [5]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans cette étude, l'utilisation des déchets alimentaires en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de leur efficacité, leur coût accessible et leur abondance [6].

Dans le présent travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les bio-adsorbants.

Notre mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre, consiste la partie Bibliographique qui contient 3 parties, la première sur « généralités sur les colorants » présente une recherche bibliographique sur les colorants, leur classification et leur toxicité sur la santé humaine et les milieux aquatiques. La deuxième partie contient « l'adsorption » nous allons présenter les différents types et les isothermes d'adsorption et leur modélisation. Et pour la troisième partie parle sur les

adsorbants, l'utilisation du charbon actif comme un adsorbant, et donne une idée sur les valorisations des déchets.

Le deuxième chapitre, nous exposons les réactifs et les matériels, ainsi que méthodes expérimentale et analytiques, propres à l'élimination du colorant.

Le dernier chapitre, présente tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du bleu méthylène (BM) par les bio-adsorbants telles que : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorants, le pH, la température, et validation des quelques modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

CHAPITRE I :

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Partie 1 : généralités sur les colorants.

I.1.1. Définition:

Les colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).[7]

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Chloro (Cl-)
$\begin{array}{ccc} & \downarrow & \diagdown \quad / \\ & \text{O} & \text{O} \end{array}$	

I.1.2 Classification des colorants:

Le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent: groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine [8]; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [9].

Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents [10].

I.1.3. Classification chimique :

Classer les colorants selon leurs structures chimiques dépend de la nature du groupe chromophore (tableau I.1).

I.1.3.1. Les colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont actuellement les plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ils sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [11].

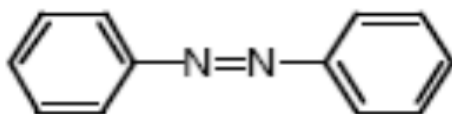


Figure 1: exemple de colorant azoïque

I.1.3.2. Les colorants anthraquinoniques :

Commercialement, Ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [12].

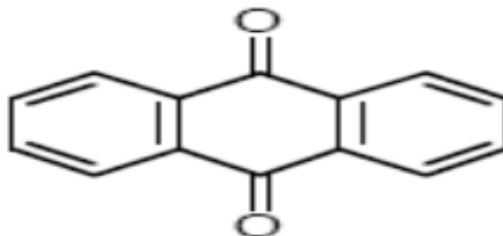


Figure 2: Exemple de colorant anthraquinonique

I.1.3.3. Les colorants triphénylméthanés :

Les triphénylméthanés viennent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés [13].

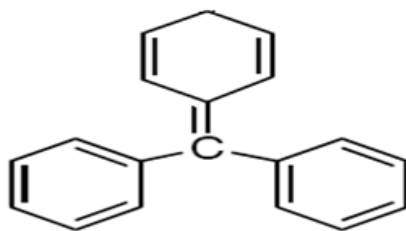


Figure 3: Exemple de colorant triphénylméthane

I.1.3.3. Les colorants Indigoïdes :

Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés comme colorant en textile et comme additifs en produits pharmaceutiques [14].

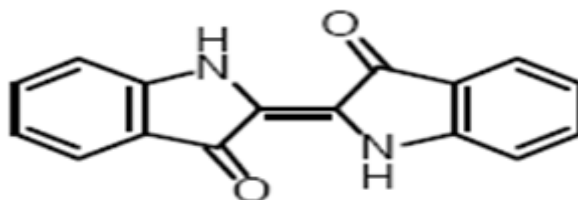


Figure 4: Exemple de colorant indigoïdes

I.1.3.4. Les colorants xanthènes :

Ils sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [15].

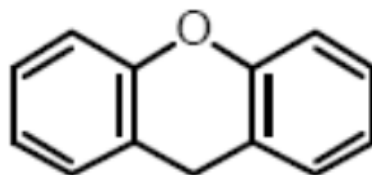


Figure 5: Exemple de colorant xanthènes

I.1.3.5. Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure très compliquée possédant un atome métallique central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [16].

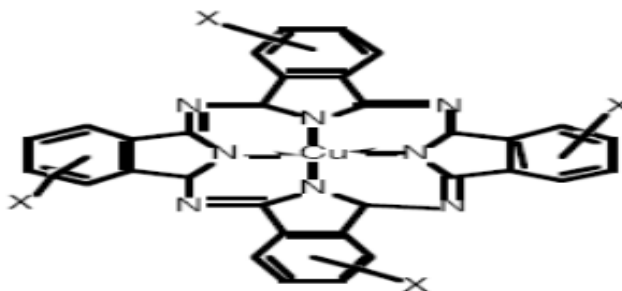


Figure 6:Exemple de colorant phtalocyanines

I.1.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ils forment une classe de colorants limitée en nombre et relativement ancienne [17].

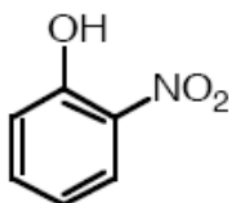


Figure 7:Exemple de colorant nitré

I.1.4. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

Les classes des colorants décrites ci-dessous dans le tableau (2) sont les plus importantes selon la méthode d'application.

Tableau 2:la Classification tinctoriale.

colorants	caractérisations
Acides	Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate.
Basiques	Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes.
Mordants	contiennent généralement 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.
Directes	contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
Réactifs	contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.
cuve	des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés.

I.1.2. Bleu de Méthylène :

I.1.2.1. Définition :

Le bleu de méthylène est un composé organique (de son vrai nom methylthionium chlorure) utilisé dans de nombreux domaines, notamment la médecine et comme colorant...

Il existe sous plusieurs formes : poudre (appelée aussi cristaux) qui se conserve aussi longtemps que vous le souhaitez et solution déjà prête mais qui ne se conserve pas plus de 3 mois [18].

I.1.2.2. Les caractéristiques physico-chimiques :

Tableau 3:représentes les caractéristique physico-chimiques du BM.

propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ CIN ₃ S
Masse molaire	319,85 (mg.L ⁻¹)
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
PH	5.9
pKa	3.8
λ _{max} (nm)	665

structure	
-----------	--

I.1.2.3. Applications :

Le bleu de méthylène peut être utilisé dans beaucoup de maladies mais également dans la désinfections des plantes, des objets tel que l'époussette et du décor. Il est aussi un antidote contre l'intoxication aux nitrites et a l'ammoniac et un antistress que l'on peut par exemple utiliser lors d'introductions de nouveaux poissons [19].

I.1.2.4. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [20].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [21].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera.

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;
- ✓ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- ✓ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée,

transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.2. Partie II : L'adsorption

I.2.1. Définition :

L'adsorption 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. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. 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. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse

vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [24].

I.2.2. Types d'adsorption:

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [25].

I.2.2.1. Adsorption Physique :

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [26].

I.2.2.2. Adsorption Chimique :

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [27].

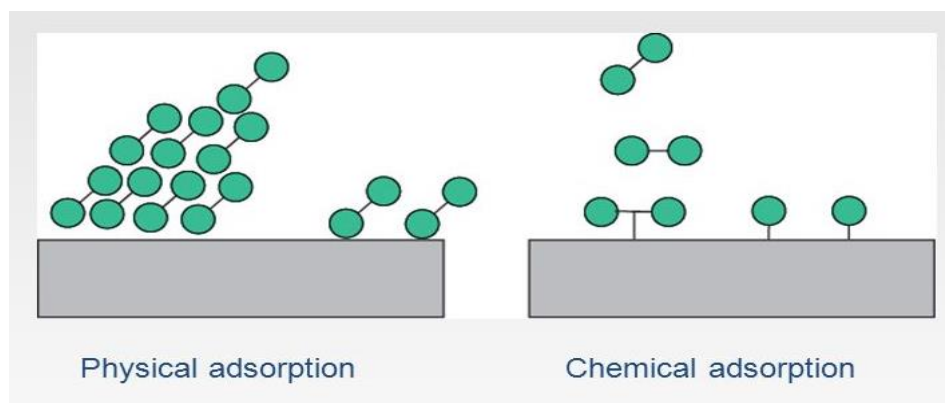


Figure 8: Les Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

I.2.3. Mécanisme d'adsorption:

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types:

- ✓ liaisons de fortes énergies (> 80 kJ. mol⁻¹) : liaisons ioniques et échanges de ligands.

- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle- dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

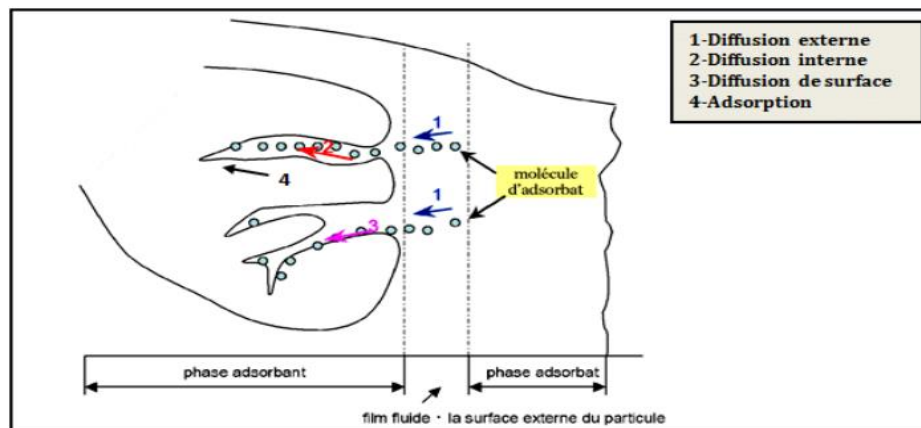


Figure 9: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

I.2.4. Les Facteurs Influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées.
- La taille de ces molécules.
- La nature de leurs groupements fonctionnels.
- Leur pKa.
- Leur solubilité.
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...).
- Le pH du milieu.

I.2.5. Isothermes d'adsorption :

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé (C_s) en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e .

Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S, suivant la classification de Giles [28].

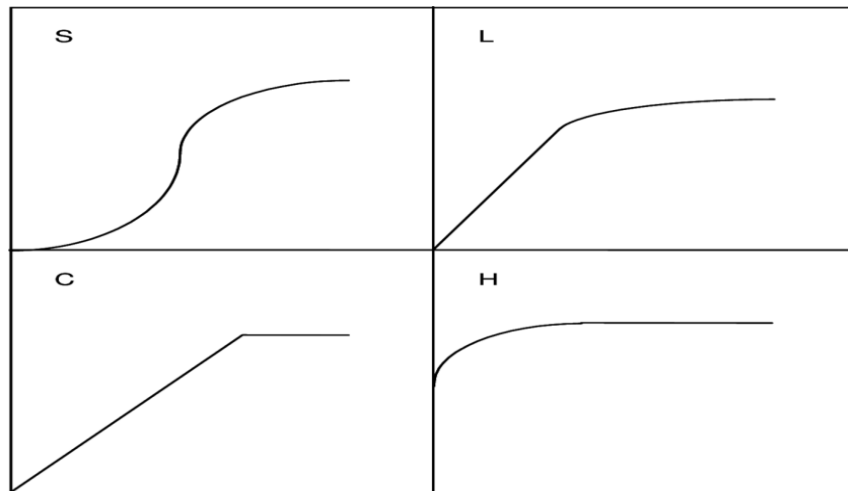


Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption de Giles

I.2.5.1. Isothermes de type L :

Modèle de Langmuir « standard ». Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat ; le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [29].

I.2.5.2. Isothermes de type H :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas s'obtient lorsque il y'a chimisorption du soluté [30].

I.2.5.3. Isothermes de type S :

Elles présentent un point d'inflexion et elles s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement [31].

I.2.5.4. Isothermes de type C :

Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [30].

I.2.6. Modélisation Des Isothermes d'équilibre D'adsorption :

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

I.2.6.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est utilisée pour décrire le phénomène de sorption observé. Elle est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes et est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante).

Pour un seul soluté l'équation de l'isotherme est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{V_m K C_e}{(1+k)C_e} \quad \text{Équation 1}$$

D'où la forme linéaire correspondante suivante:

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{K V_m} \frac{C_e}{V_m} \quad \text{Équation 2}$$

C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

$\frac{x}{m}$: La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

m : la masse d'adsorbant (g).

V_m : la capacité de la monocouche à la saturation (mg/g).

K : la constante d'équilibre (mL/mg).

I.2.6.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour décrire l'adsorption dans des systèmes aqueux. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation 3}$$

La forme linéaire correspondante peut être écrite comme suit :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Équation 4}$$

Avec :

$\frac{x}{m}$: La quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

K_f : la constante de Freundlich, c'est la mesure de la capacité d'adsorption.

$\frac{1}{n}$: L'intensité de sorption.

C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

Le tracé de la droite $\ln \frac{x}{m}$ en fonction de $\ln (C_e)$ permet d'avoir

$\frac{1}{n}$ et K_f théorie d'adsorption en phase liquide.

I.2.7. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de la matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e . Il existe plusieurs modèles cinétiques qui permettent d'étudier le mécanisme d'adsorption, les plus courants sont comme suit :

I.2.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren):

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 \cdot t \quad \text{Équation 5}$$

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min⁻¹].

Q_t et Q_e : les capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

I.2.7.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Équation 6}$$

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [g.mg⁻¹.min⁻¹].

Q_t et Q_e : capacités d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

I.3. Partie III : L'adsorbant

I.3.1. Généralités sur les adsorbants :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m² /g et jusqu'à ou plus de 1000 m²/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité [33].

Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière. [34].

I.3.2. Les adsorbants industriels :

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [35]. Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [36].

I.3.3. Les bio-adsorbants :

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, bio polymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans [37]. Ces ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives (38-39).

I.3.4. L'activation :

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores[38].

I.3.4.1. Activation Physique :

La préparation de charbons actifs par des procédés dits physiques se déroule en deux étapes : la pyrolyse, ou carbonisation du précurseur, suivie d'une gazéification contrôlée. La carbonisation induit le dégagement des espèces provenant de la dégradation et la production d'un résidu solide riche en carbone, caractérisé par une structure poreuse rudimentaire. Les paramètres de la carbonisation, comme la vitesse de chauffe, la température finale et la durée, permettent de contrôler le résultat. Pour améliorer les caractéristiques texturales du carbonisât, il est nécessaire de le soumettre ensuite à une étape d'activation. Celle-ci consiste à ouvrir la porosité initiale par gazéification contrôlée via de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone ou un mélange des deux [39].

I.3.4.2. Activation chimique :

Ce type d'activation présente plusieurs avantages. D'une part, l'activation chimique est réalisée en une seule étape et à des températures moins élevées, d'où un coût énergétique plus faible. D'autre part, le rendement en charbon actif avec l'activation chimique est plus important. De plus, les matériaux ainsi manufacturés peuvent avoir une surface spécifique élevée, une microporosité bien développée avec éventuellement une répartition de taille de pores étroite. Enfin, l'activation chimique conduit à une réduction importante du taux de matières minérales. En revanche, l'introduction d'impuretés minérales dans la porosité du charbon actif nécessite un lavage pour les extraire. Par ailleurs, un investissement important est nécessaire pour récupérer l'excès d'agents chimiques utilisés lors de l'imprégnation. L'inconvénient majeur de cette méthode est lié à la corrosivité du procédé [40].

CHAPITRE II :
MATERIEL ET METHODES

II.1. Matériel utilisées :

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

II.1.1. Petit Matériel :

- Verrerie de laboratoire (fioles jaugées, cuvette, béchers, tubes à essai ,verres de montre, éprouvettes, flacons, cristallisoir).
- Tamis.
- barreau magnétique.
- Spatule.
- Papier Josèphe.
- Les creusets.

II.1.2. Appareillage :

- PH-mètre.
- Spectromètre Infra rouge IR
- Une balance Magnétique OHUAS de précision $\pm 0,0001$ g.
- Une étuve type MEMMERT (maximum 500°C).
- Thermomètre.
- Agitateur à plaque chauffante.
- Spectroscopie (UV-Visible).
- Centrifugeuse.
- Agitateur de plusieurs solutions.
- Mixeur.
- Pissette.

Réactifs :

- bleu de méthylène (0.1M)
- Acide Green (0.1M)
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- BIO 1
- BIO 2
- Chlorure d'hydrogène (HCl).
- Glaçons.
- Sodium chloride (NaCl).
- Eau distillée.

II.2. préparation des réactifs :

II.2.1.Préparation du BM :

Pour préparer une solution mère(0.1M), on pèse 0.1g de bleu méthylène (poudre) et versé dans 1L d'eau distillées, plus l'agitation.



Figure 11:BM en poudre



Figure 12:solution mère de bleu méthylène

II.2.2.Préparation de bio 1 et bio 2 :

On a broyés le bio 1 et bio 2 ensuite on les faire passer dan le tamis de (0.1mm).



Figure 13: bio1



Figure 14: bio 2

II.3. Analyse par spectrophotométrie UV/Visible :

La spectrophotométrie ultraviolette est basée sur l'interaction entre le rayonnement lumineux et la matière, qui se situe dans la gamme du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), c'est-à-dire entre 180 et 1100 nm [41]. Cette partie du spectre fournit peu d'informations structurales, mais elle est très importante pour l'analyse quantitative. Le calcul de l'absorbance des composés dans le proche ultraviolet et la lumière visible en appliquant la loi de Beer-Lambert est à la base de la méthode connue de colorimétrie pour tout spectre enregistré en lumière visible[42].

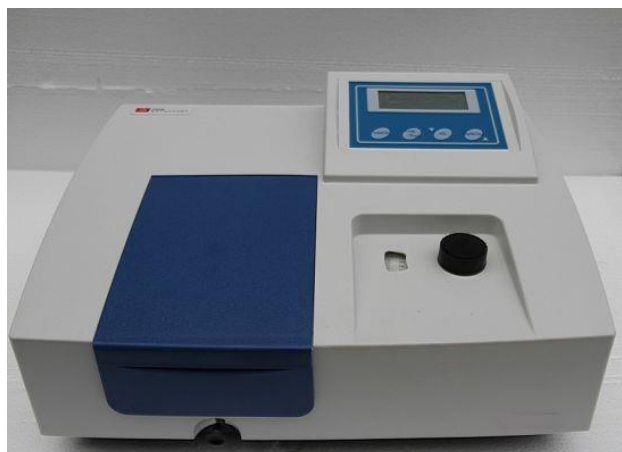


Figure 15: appareil UV

II.3.1. Loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

$$A(\gamma) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\gamma) C_i l \quad \text{Équation 7}$$

$A(\gamma)$: désigne l'absorbance.

I_0 : l'intensité du rayon incident.

I : l'intensité du rayon transmis.

L : l'épaisseur de la solution traversée (cm) .

C_i : la concentration molaire du composé i (mol.L⁻¹).

$\varepsilon(\lambda)$: le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure. (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

λ : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient $\varepsilon(\lambda)$ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

II.3.2. Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible :

Une série de solutions standards de BM, de concentration variant ont été préparées à partir des solutions mère (BM) de 100 mg/L. les échantillons réalisés sont analysés par le spectrophotomètre d'absorption moléculaire UV-Visible, afin de déterminer leur absorbance. Par la suite, une courbe d'étalonnage est établie à partir des différentes concentrations et absorbances. Grâce à l'équation de la droite :

$$y = a x + c \quad \text{Équation 8}$$

(a = coefficient ou pente de la droite, x = absorbance ; c = constant et y = concentration de colorant résiduel).

II.4. Spectroscopie Infrarouge :

L'appareille utilisée est de marque SHIMADZU IR Prestige-21 de type VIEW IR. La spectroscopie I.R. est une technique indispensable aux scientifiques pour analyser, identifier et caractériser les espèces chimiques. Elle permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires. Technique courante dans l'industrie, elle est même utilisée dans les investigations policières pour la détection d'explosifs par exemple [43].



Figure 16: SHIMADZU IR Prestige-21 de type VIEW IR

II.4.1. Principes de la spectroscopie infra- rouge :

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée ; les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison [44].

Il existe différents types de vibrations :

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

II.4.2. Préparation d'un échantillon Infra-Rouge :

Pour la préparation, l'échantillon solide, sera broyé avec un mortier et pilon en présence de Bromure de potassium (qui est transparent jusqu'à 400 cm^{-1}) puis comprimé sous pression réduite pour former une fin pastille.

II.5. Méthode d'activation :

II.5.1. L'activation thermique (carbonisation) :

- **Carbonisation dans un four à moufle :**

C'est un four à calcination muni d'une chambre en céramique contenant un fil chauffant, il est extérieurement enrobé de poudre, son isolation est en fibre céramique. Il se chauffe de 4 coté et caractérisé par une température maximale de 1000 $^{\circ}$.

Il est inusable et non poussiéreux c'est un moufle en céramique. Sa cloison est doublée pour éviter qu'il ne se chauffe à l'extérieur.

Introduire la poudre BIO1 et BIO2 brut dans deux creusets au four à moufle à $t=200\text{C}^{\circ}$ et $T=400\text{C}^{\circ}$ pendant deux heures (2h), puis les écraser et tamiser (1mm), intitulés respectivement BIO1200, BIO2400, BIO1200 et BIO2400.



Figure 17:carbonisation dans un FM

- **L'activation chimique :**

Les poudres BIO1 et BIO2 sont immergées dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) .

Le taux d'imprégnation (X_p) est défini comme le rapport de la masse de H_3PO_4 à la masse de poudre (BIO 1et BIO2) utilisé comme précurseur (g).

$$X_p = \frac{\text{(la masse de l'acide phosphorique)}}{\text{(la masse d'adsorbant)}} \quad \text{Équation 9}$$

. La solution imprégnée est placée dans une cuve à ultrasons pendant 30 minutes et séchée dans une étuve pendant environ 12 à 18 heures. Les deux mélanges imprégnés ont été lavés avec de l'eau distillée chauffée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, $\text{pH} = 7 \pm 0,5$. Il est ensuite filtré et séché à l'étuve à 90°C pendant 24 heures. Enfin les échantillons sont prêts à l'emploi.

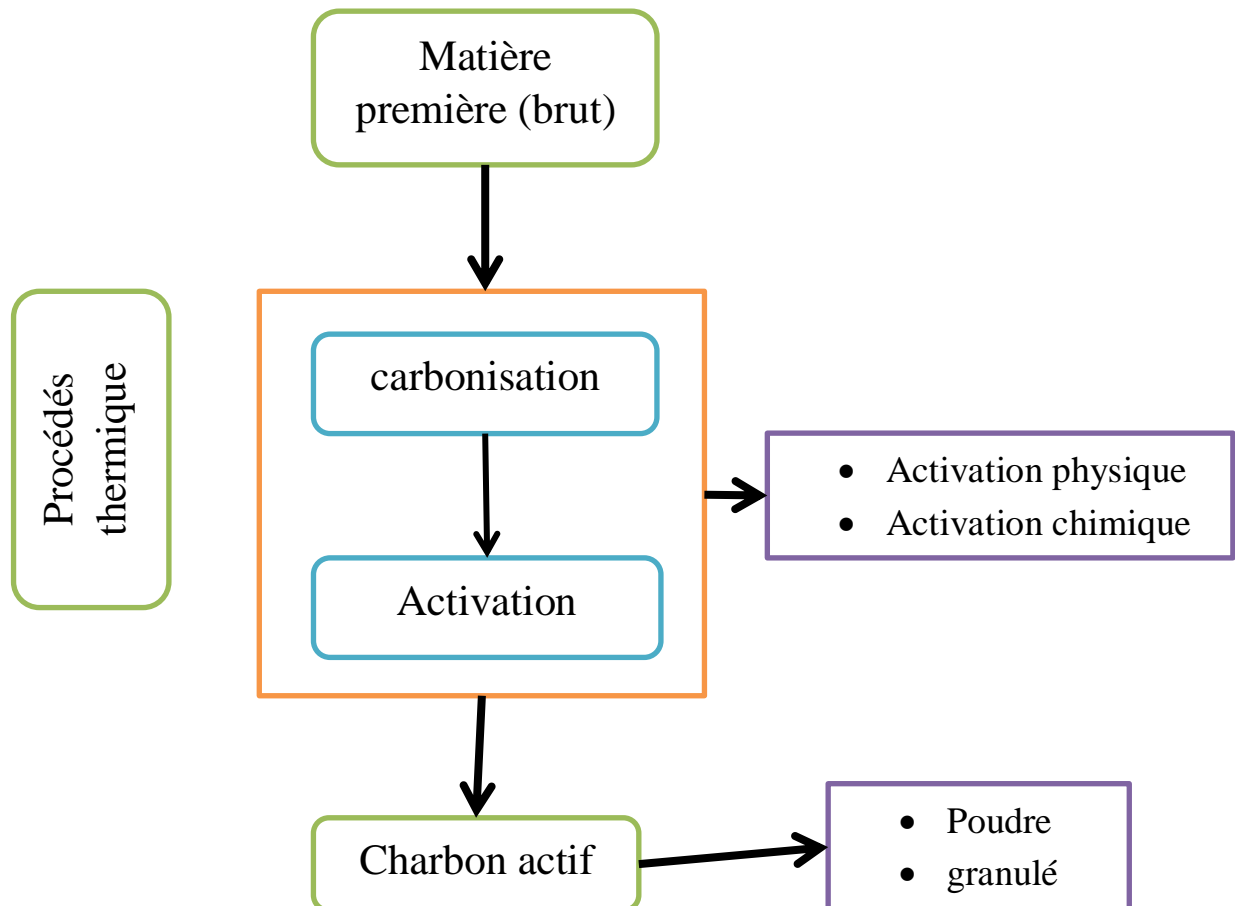


Figure 18:schéma qui montre les procédés thermique

II.6. Etude cinétique de l'élimination des colorants BM par la poudre BIO 1 et BIO 2 :

II.6.1. Effet du temps :

Les expériences de l'étude de l'effet de temps de contact des trois solutés sont réalisées sous les conditions opératoires suivantes : Vitesse d'agitation = 600 tr/min, $V = 100 \text{ ml}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=\text{pH}$ initial de la solution et la vitesse de centrifugation 6000 tr/min pendant 10 min.



Figure 19: agitation magnétique

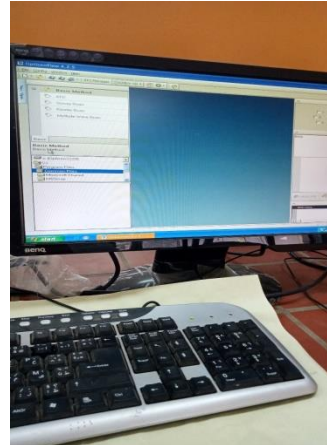


Figure 20: analyses UV

II.6.2. La Cinétique :

La cinétique de sorption du BM a été étudiée en mettant (0.3 à 3g pour l'expérience sur la poudre Bio.1 et de 0.3 jusqu'à 4g pour la poudre de Bio.2) avec des solutions de 100 ml de BM à une concentration de 100 mg/l. Les suspensions ont été agitées pendant des durées allant de 5 à 120 min et le mélange a été centrifugé par la suite. La détermination de la concentration de colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible. (La longueur d'onde du maximum d'absorption du bleu de méthylène est de 664 nm).

II.6.3. Effet de la masse de sorbant :

Dans les mêmes conditions de fonctionnement (pH initial, température ambiante de laboratoire et vitesse d'agitation de 400 tr / min), l'effet de la masse du matériau sur les pourcentages d'élimination du bleu de méthylène par la poudre de Bio.1 et Bio.2 a été étudié en présence (de 0.3 jusqu'à 3g)pour le « Bio.1 » et (de 0.3 jusqu'à 4g) de « Bio.2 » et une concentration initiale en soluté de 100 mg/L pour le BM .Les mélanges ont été agités de 5 à 120 min pour chaque expérience.

II.6.4. Effet de pH de la solution sur le taux d'élimination :

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 2 à 12 par la mise en contact d'une masse optimisée de l'adsorbant (poudre Bio.1 et Bio.2) dans 6 Bêchers de 50 ml d'une solution de BM de concentration de 100 mg/l pendant un temps déterminé. Les suspensions sont mises sous agitation magnétique pendant un temps déterminé. Après agitation, les suspensions sont centrifugées pendant 10 minutes à 600 tr/min et ensuite analysé à la longueur d'onde correspondant.

Pour ajuster le pH de la solution du bleu de méthylène, on utilise soit :

Une solution Chlorure d'hydrogène (HCl). Comme un acide (1M)

Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH . Comme base (0.1g/l)

II.6.5. Effet des isothermes :

L'isotherme de la sorption du colorant/métal par la poudre BIO1 et BIO 2 a été effectuée dans les mêmes conditions de fonctionnement (pH initial, température ambiante du laboratoire et vitesse d'agitation de 600 tr/min) en préparons des solutions 10,20,50,150,200,250 et 300 mg/l de soluté en présence d'une masse déterminé d'adsorbant (Bio.1 et Boi.2). Les solutions ont été agitées pendant un temps optimal déterminé pour chaque adsorbant. Les particules solides ont été éliminées par centrifugation à 600tr/min pendant 10 minutes. Ensuite analysés par un spectrophotomètre.

II.6.6. Etude de l'influence de la température :

Pour étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant BM, une masse déterminée de l'adsorbant (Bio.1 ou Bio. 2) a été mise en suspension dans une solution de 100ml de concentration 100mg/l. Le mélange est placé dans un bain thermostat à deux températures différentes (50, 70 et 100C°), et dans un bain glacé à trois températures différentes (0, 3et 10C°) pendant un temps d'agitation déterminé. Une fois le temps épuisé les échantillons sont séparés par centrifugation et analysés par spectrophotomètre.



Figure 21:effet de température élevée



Figure 22: effet de température basse

II.7. Détermination du pH de la charge nulle de l'adsorbant

(pH_{pzc}) :

Le point de charge zéro correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Sa valeur a été déterminée selon les étapes suivantes :

- Mettre dans une série de Becher (06) 50 ml d'une solution de NaCl (0.58mg/l).
- Ajuster du pH, à des valeurs précises, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 en utilisant le HCl (0.1M) comme « acide » et NaOH(0.1M) comme « base » puis introduire une masse de 0.15g d'adsorbant (Bio et Bio 2).
- Agiter le mélange pendant 48h à température ambiante.
- Mesurer le pH final (pH_f) de chaque solution.

Le pH_{pzc} est le point d'intersection de la courbe (pH_f – pH_i) en fonction de pH_i

II.8. Indice de bleu de Méthylène :

Trois (3) échantillons composés chacun de 100 mg de charbon actif et de 100 mL de BM de sont mis sous agitation pendant quatre (04) heures. Au bout des quatre (4) heures, un volume de 10 mL du surnageant est centrifugé afin de séparer le charbon du bleu de méthylène. Enfin les absorbances sont mesurées au spectrophotomètre. Les indices de bleu de méthylène sont calculés par la relation ci-dessus :

$$IBM = (C_o - C_f) \times V m \quad \text{Équation 10}$$

Avec : C_o et C_f. respectivement les concentrations de BM initiale et finale en mg.L⁻¹ ;

V : le volume de la solution en litre (L)

m : la masse de l'échantillon du charbon introduite pour le mélange en gramme (g)

et IBM est l'indice du BM en mg.g⁻¹.

II.9. SURFACE SPECIFIQUE :

En supposant une adsorption monocouche du bleu de méthylène [45], on peut calculer la surface spécifique par la formule :

$$SBM = Qm \times A \times N M \quad \text{Équation 11}$$

Avec : SBM – surface spécifique en m² .g⁻¹

Qm- masse de bleu de méthylène adsorbé par monocouche en g.g-1

M - Masse molaire du bleu de méthylène

N - Nombre d'Avogadro

A - Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène en m²

la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène est d'environ (i) 130×10^{-20} m² si

la molécule est liée à l'adsorbant par sa partie large (ii) $66. 10^{-20}$ m² si la molécule est

inclinée, (iii) $24,7 \times 10^{-20}$ m² si le plus grand axe est orienté perpendiculairement à la surface.

CHAPITRE III :

Résultats et Discussion

III.1. Détermination de λ_{\max} :

Le spectre d'adsorption de BM est réalisé à une longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure III.1 suivante:

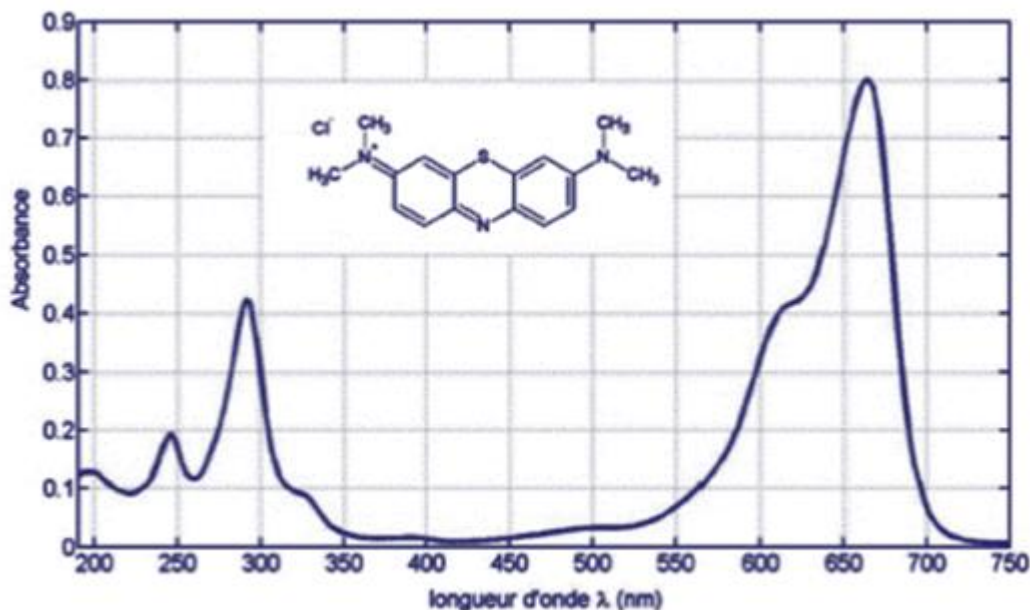


Figure 23: Spectre d'absorption UV-Visible du bleu de méthylène

Comme le montre dans la figure 21, la valeur de la longueur d'onde maximale de colorant BM est égale à 664 nm.

III.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

L'établissement de la courbe d'étalonnage, a été fait par la préparation d'une solution mère de concentration 100 mg/l à partir de laquelle une préparation des solutions filles par une dilution successive permet d'obtenir les résultats sur le tableau 4 :

Domaine des concentrations variait entre 1 à 6 mg/l pour le bleu de méthylène.

Tableau 4: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du BM à 664 nm

C (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6
ABS	0	0,18	0,22	0,334	0,455	0,6	0,714

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe étalonnage suivante : $Abs = f(C)$

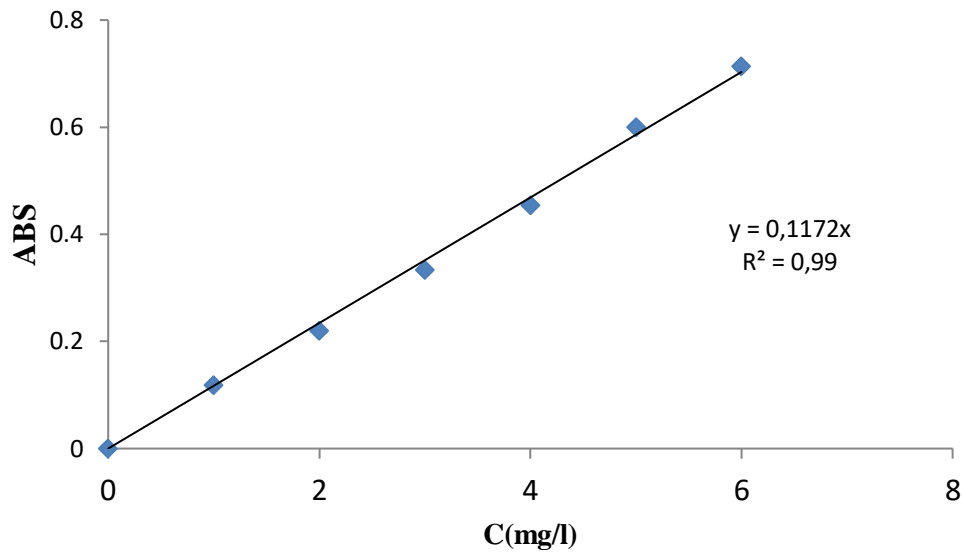


Figure 24: Courbe d'étalonnage du BM à 664 nm

L'évolution de la densité optique est linéaire (Equation de la courbe : $y = 0,1172 x$) avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$ représentant un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

III.3. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène :

III.3.1. Influence de masse de Bio-adsorbant sur le bleu de méthylène

Les résultats de taux d'élimination de BM par deux bio-adsorbant 1 et 2 sont représentés graphiquement sur la 23 et 24 respectivement :

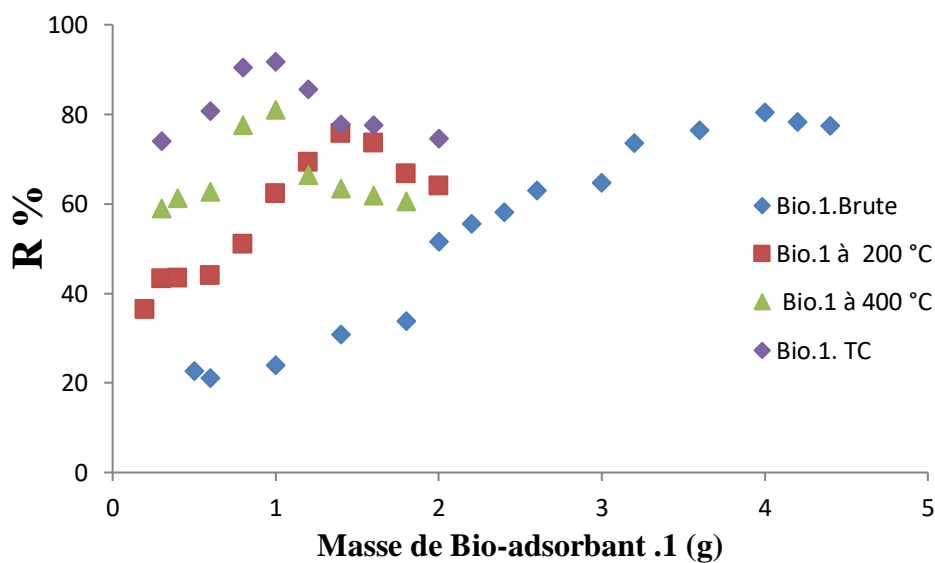


Figure 25: Evolution le taux d'adsorption de BM en fonction de la massa de Bio-adsorbant .1 à différents traitement

La figure 23 montre que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de masse l'adsorbant jusqu'à un palier de saturation, le taux d'élimination le plus élevé est de 4g pour le matériau brute sans activation est de 1,4 g, 1g pour le matériau activé à des températures de 200 °C et de 400 °C successivement, et 1 g pour matériau activé chimiquement.

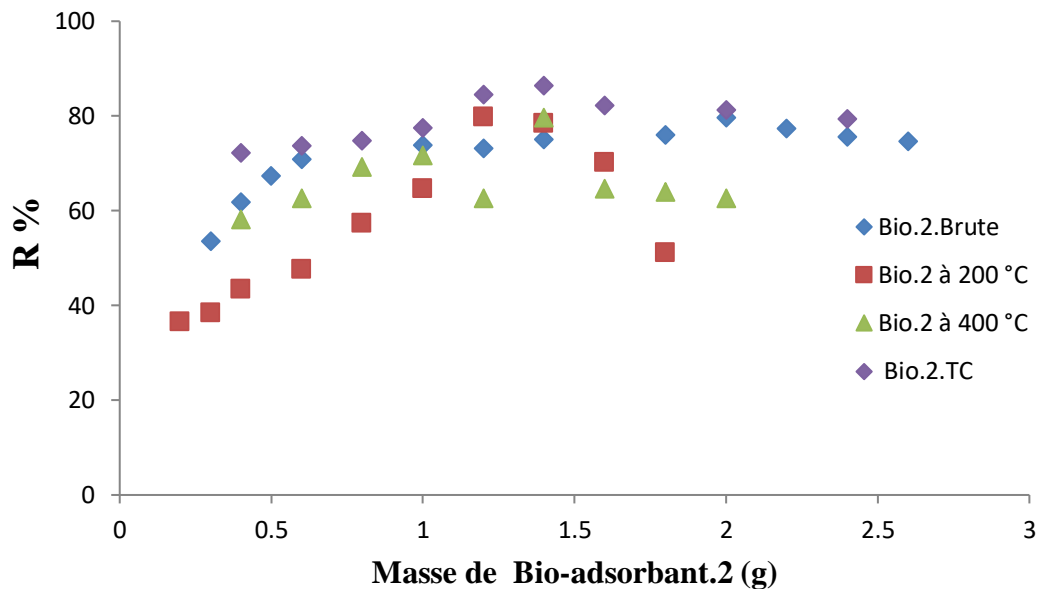


Figure 26: Evolution le taux d'adsorption de BM en fonction de la massa de bio-adsorbant.2 à différents traitements

La figure 24 révèle que le taux d'adsorption croit avec l'augmentation de la masse de Bio-adsorbant.2 jusqu'à un palier de saturation, le pourcentage d'élimination du BM le plus élevé à 2g de masse de bio-adsorbant.2 brute. Par contre le pourcentage d'élimination du BM pour bio-adsorbant à différents traitement (activé thermiquement à 200 °C et 400 °C et activé chimiquement) est à 1,4g mais restant le bio-adsorbant.2 activé chimiquement le meilleur car le taux d'élimination est le lus grand.

III.3.2 Influence du temps de contact sur l'adsorption

Les résultats du taux d'élimination du colorant bleu de Méthylène par le matériau du Cacahuète en fonction du temps de contact sont présentés sur la figure 25

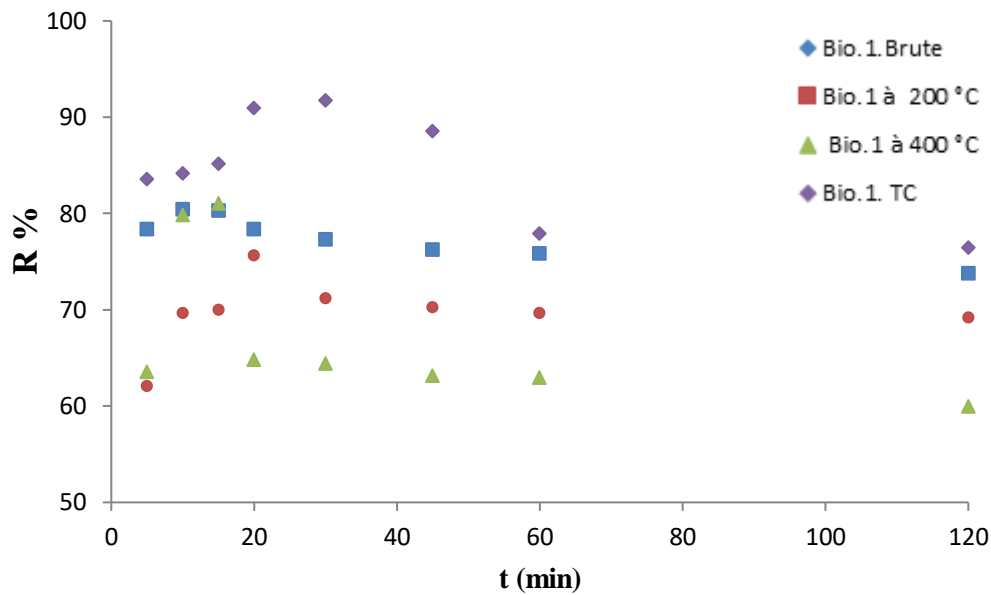


Figure 27: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par Bio-adsorbant.1 à différents traitements

D'après les tracés des taux éliminés du colorant de BM en fonction du temps, nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 10 min pour le bio-adsorbant 1 brut avec un taux maximal d'élimination d'environ 80 % et 20 min pour le matériau activé thermiquement (200 °C et 400 °C) avec un taux maximal d'élimination d'environ 75 % et 65 % successivement, ceci peut être interprété par le besoin de la molécule au temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant. Dans le cas de l'activation chimique l'équilibre est atteint à 30 min, avec un taux maximal d'élimination d'environ 92 %, ce temps de contact est élevé mais le taux d'adsorption est très important, ceci peut être justifié par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps. La quantité non adsorbée restante est interprétée par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés) [45-46].

Les résultats du taux d'élimination du colorant bleu de Méthylène par le Bio-adsorbant.2 à différents traitements en fonction du temps de contact sont présentés sur la figure 26.

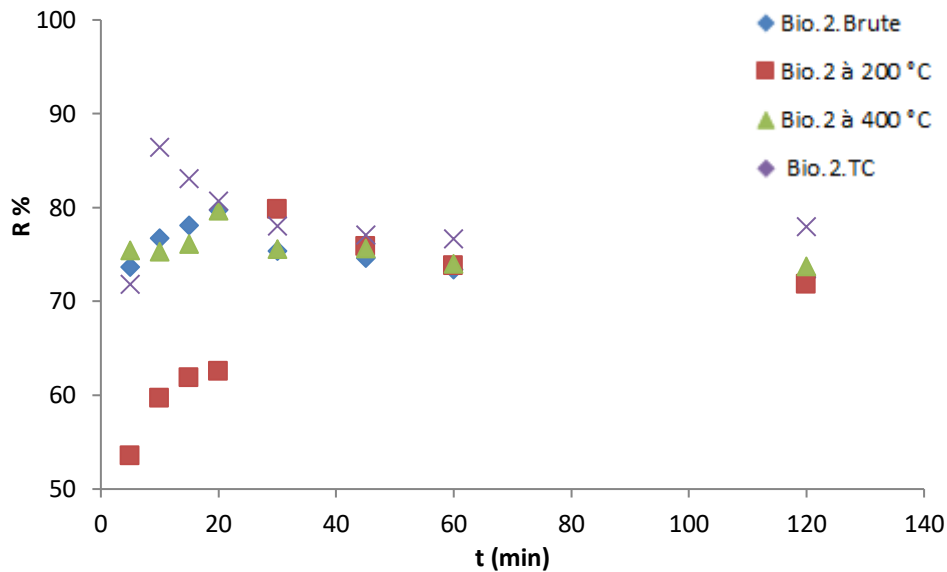


Figure 28: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par Bio-adsorbant.2 à différents traitements

D'après les tracés des taux éliminés du colorant de BM en fonction du temps, nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 20 min pour le bio-adsorbant.2 brute avec un taux d'élimination maximal est d'environ 81%. Pour le matériau activé thermiquement à 200 °C et à 400 °C, on remarque que l'équilibre est atteint au bout de 30 min et 40 min successivement correspond un taux d'élimination maximal est d'environ 80%. Dans le cas de l'activation chimique l'équilibre est atteint à 10 min et avec un taux d'élimination est d'environ 86 %.

III.3.3. Modélisation de la cinétique:

La cinétique d'adsorption est un aspect important dans le contrôle du processus d'élimination du polluant.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo-second ordre de Ho et McKay.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren, est souvent décrit par l'équation suivante : $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$ Équation 12

La variation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente ($-k_1/2.303$) et l'ordonnée à l'origine $\log q_e$, nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

L'exploitation des résultats de la figure 27 et 28 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre.

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau 5) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

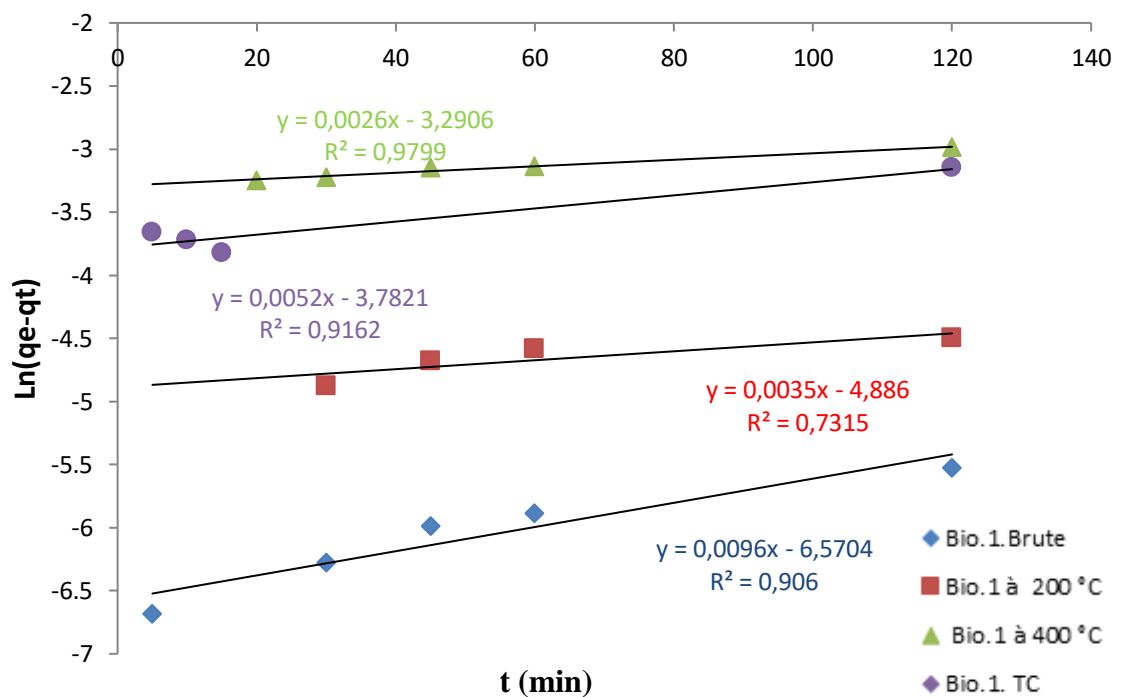


Figure 29: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants BM par le matériau du Bio-adsorbant. à concentration initiale de 100 mg/l.

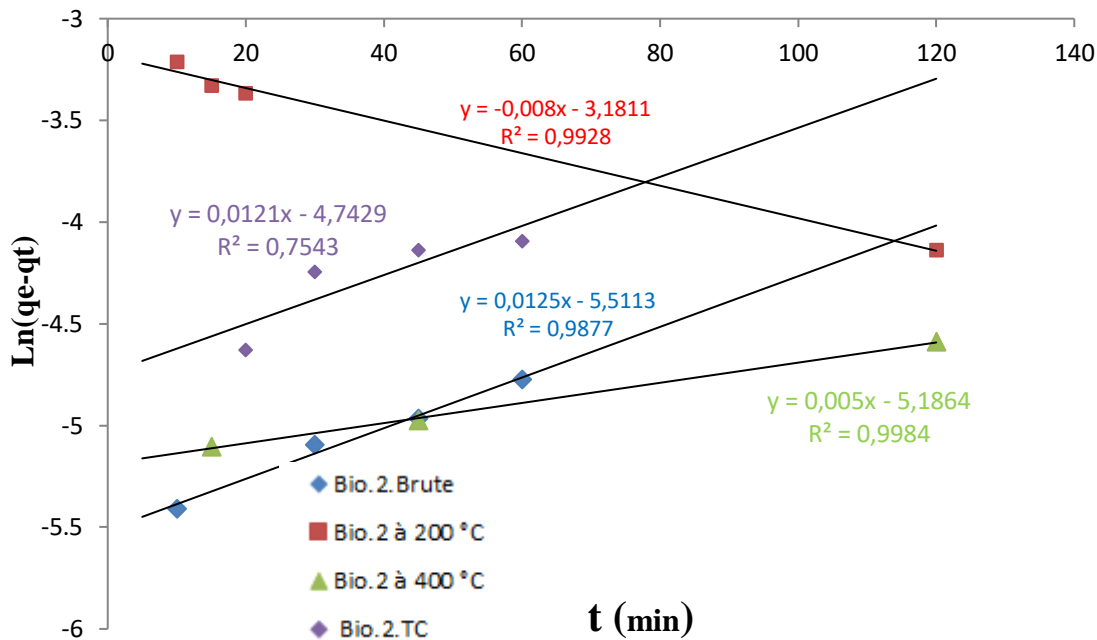


Figure 30: Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination des colorants BM par le Bio-adsorbant.2 à concentration initiale de 100 mg/l.

• **Modèle cinétique du pseudo premier Deuxième :**

L'exploitation des résultats de la figure 29 et 30 ont permis de tracer les graphes $\frac{t}{q_t}$ en

fonction du temps t en utilisant l'équation $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{(k_2 q_e^2)}$ Équation 13

donnera une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues

permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination R^2 sont reportées dans le tableau 5. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales, et le modèle cinétique du deuxième ordre dont les valeurs des coefficients de détermination sont supérieures à 0,99. Les valeurs expérimentales de la capacité de sorption à l'équilibre s'approche les valeurs calculées.

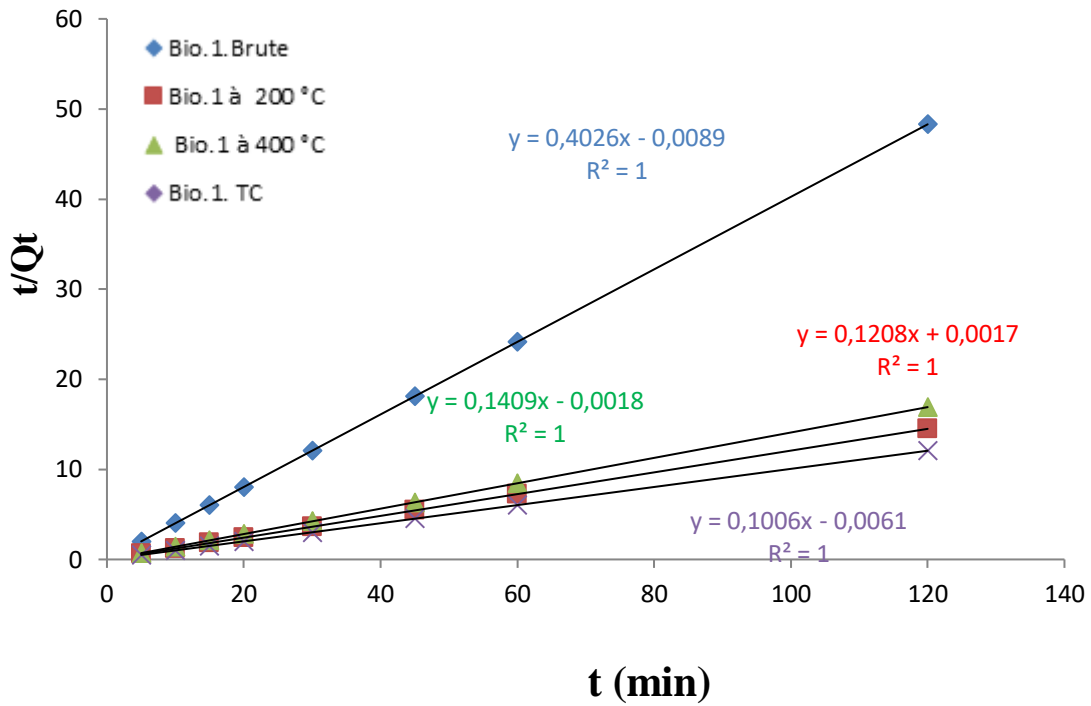


Figure 31: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination du colorant BM par le Bio-adsorbant.1 à concentration initiale de 100 mg/l.

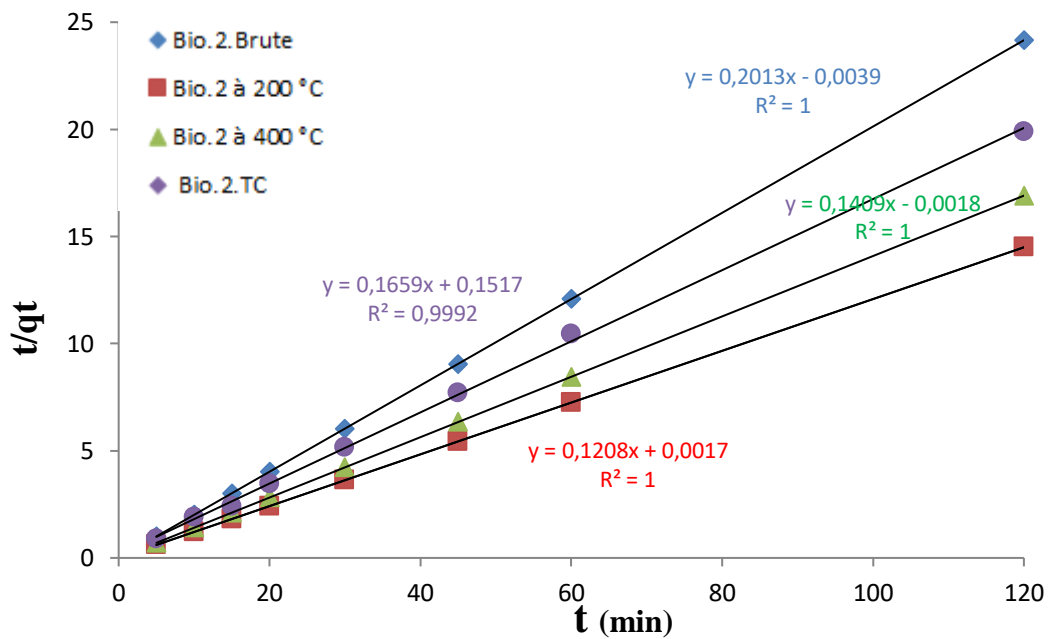


Figure 32: Cinétique du pseudo second ordre d'élimination du colorant BM par le bio-adsorbant.2 à concentration initiale de 100 mg/l.

Tableau 5: Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination du BM.

Modèle		$Q_{e(\text{exp})} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
Paramètre			$Q_{e(\text{cal})} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	R^2	$Q_{e(\text{cal})} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	$K_2 (\text{min}^{-1})$	R^2
Bio-adsorbant.1	Bio.1. Brute	2.4882	0.00128	-0.0096	0.97	2.483	-18.643	1
	Bio.1.à 200°C	7.101	0.00575	-0.0099	0.96	8.278	8.584	1
	Bio.1 à 400°C	9.9546	0.03723	-0.0026	0.97	7.0972	-11.029	1
	Bio.1. T C	9.9863	0.00613	-0.0164	0.99	9.9403	-1.659	1
Bio-adsorbant.2	Bio.2. Brute	4.9765	0.00404	-0.00125	0.98	4.9677	-10.390	1
	Bio.2.à 200°C	8.2930	0.04153	0.008	0.99	8.2781	8.584	1
	Bio.2 à 400°C	7.1080	0.005592	-0.005	0.99	7.0972	-11.029	1
	Bio.2. T C	7.1195	0.01243	-0.0051	0.75	6.0277	0.181	0.99

Les figures Précédentes montrent que la cinétique d'élimination de bleu de méthylène est décrite mieux avec le modèle du pseudo-second ordre. Le modèle est choisi selon le facteur de corrélation R^2 . Plus ce facteur est élevé ($R^2 = 1$) plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les résultats du tableau 5, nous confirmons encore que le modèle pseudo second ordre est adapté pour la cinétique de cette adsorption pour les deux Bio-adsorbants à différents traitements car les valeurs des capacités d'adsorption calculées (Q_{cal}) à partir du modèle du pseudo second ordre sont voisines des valeurs expérimentales (Q_{exp}). Les valeurs de capacités d'adsorption calculées sont plus élevées pour les deux bio-adsorbants activés à différents traitement que non traité. En comparant avec d'autres Tavaux réalisés nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption de BM sur les deux bio-adsorbants à différents traitement suit le modèle de pseudo-second ordre [47-48].

III.3.4. Isothermes d'adsorption :

Plusieurs modèles d'adsorption dont ceux de Langmuir, Freundlich, Redditch-Peterson ont été mis au point pour adapter les données expérimentales, afin de prédire le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbat-adsorbant qui en découlent (monocouche, multi couches, homogène, hétérogène, interaction latérale, ...).

- **Le modèle de Langmuir**

Le tracé de la courbe $C_e/Q_e = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de Q_{max} et K_L , les résultats sont représentés graphiquement dans la figure 31 et 32 suivantes et rapportés dans le tableau 6.

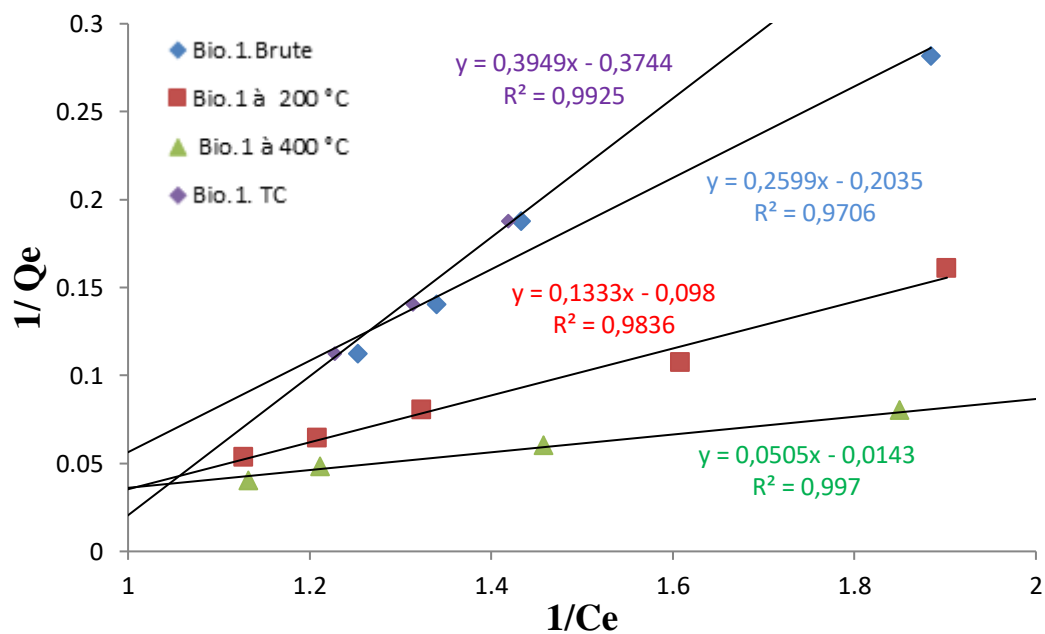


Figure 33: Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le Bio-adsorbant 2 à différents traitements.

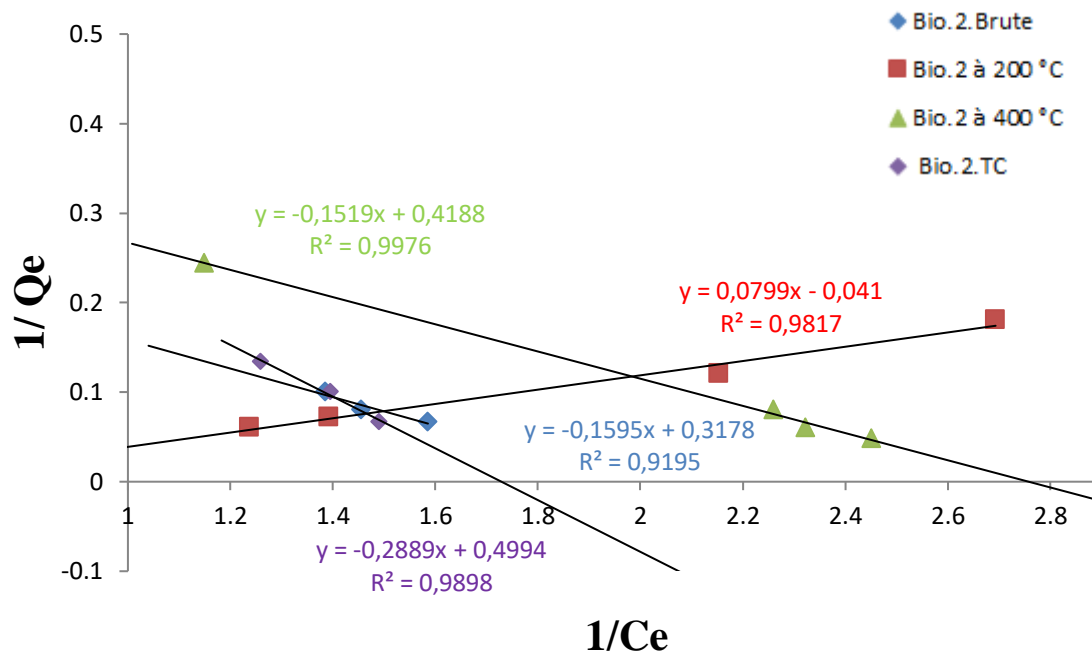


Figure 34: Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le Bio-adsorbant 2 à différents traitements

- **Le modèle de Freundlich**

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [50] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Équation 14}$$

Le tracé de la courbe $\ln(Q_e) = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich comme le montre la figure 33 et 34 :

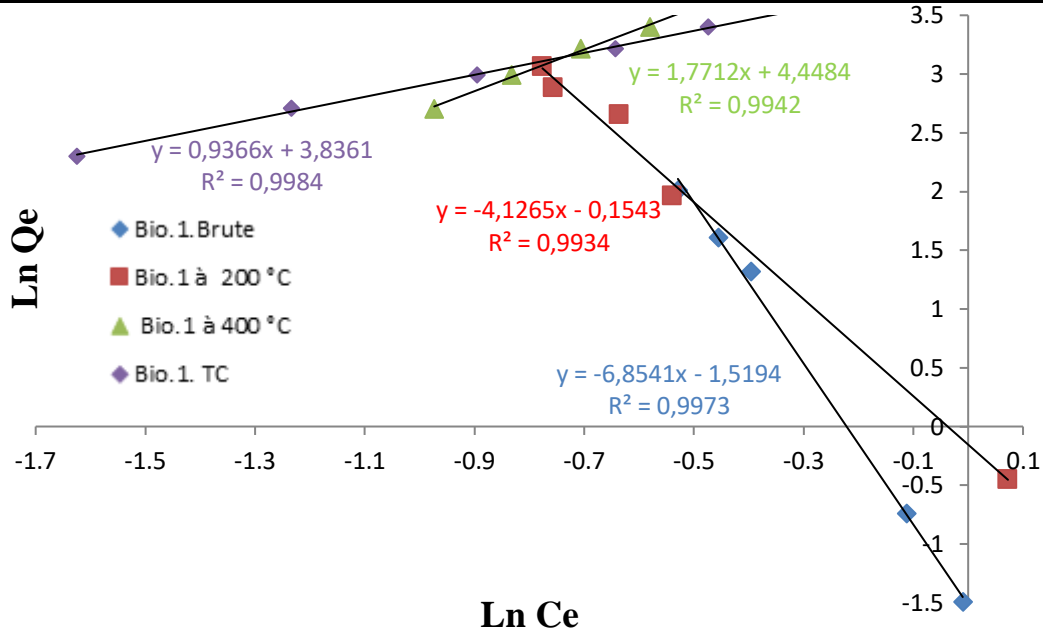


Figure 35: Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le bio-adsorbant 1 à différents traitements.

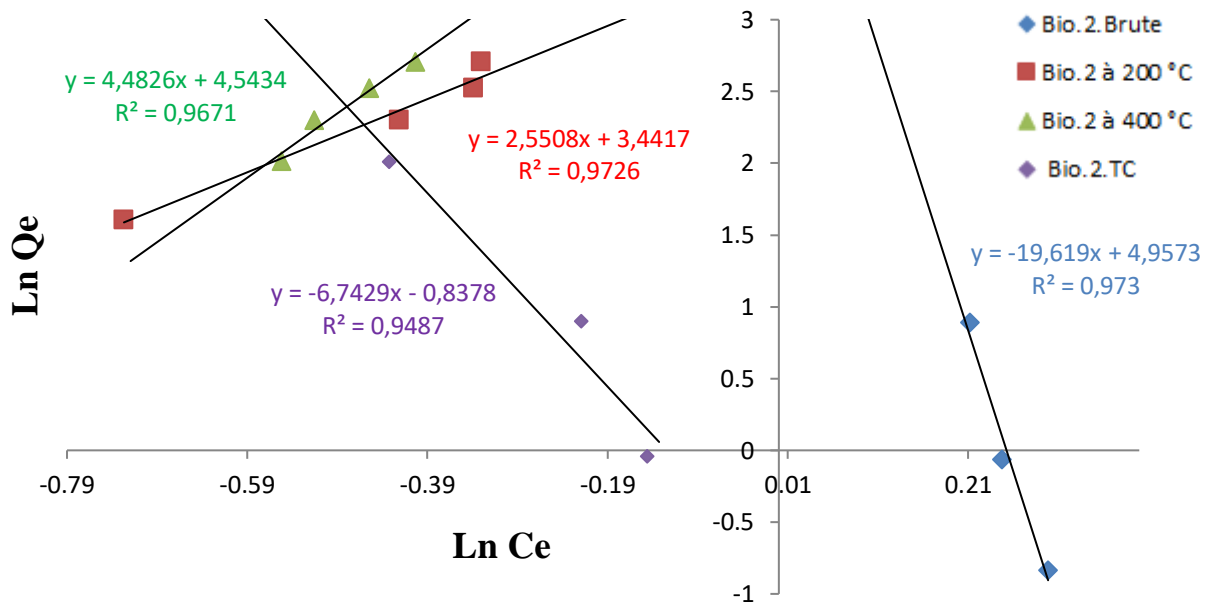


Figure 36: Transformées linéaires de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le bio-adsorbant 2.

Les résultats du paramètre des isothermes des Langmuir et Freundlich regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6: Paramètre de linéarisation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de BM par Bio-adsorbant 1 et par Bio-adsorbant 2.

Modèle		Isotherme : Langmuir			Isotherme : Freundlich		
Echantillon		Q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	n	K _L (l/mg)	R ²
Bio-adsorbant 1	Bio.1. Brute	0.8336	1.9065	0.9943	0.152	0.2188	0.9973
	Bio.1.à 200°C	0.7481	2.2435	0.8662	0.2423	0.8570	0.9934
	Bio.1 à 400°C	6.3157	0.9718	0.9865	0.5645	85.49	0.9942
	Bio.1. T C	312.5	0.1684	0.9986	1.0676	46.344	0.9984
Bio-adsorbant 2	Bio.2. Brute	1.8204	1.1149	0.9927	0.0509	142.20	0.973
	Bio.2.à 200°C	0.525	10.056	0.994	0.3920	31.2400	0.9726
	Bio.2 à 400°C	3.249	1.2390	0.9839	1.0340	94.0098	0.9671
	Bio.2. T C	89.285	0.1618	0.9917	1.0327	111.129	0.9683

L'analyse du tableau 6 permet de constater à partir des coefficients de régression qui sont supérieures à 97 % pour les deux bio-adsorbant à différents traitement que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Freundlich que celui Langmuir.

III.3.5. Influence de la température sur le processus d'adsorption :

Les paramètres thermodynamiques, mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG° , de l'enthalpie, ΔH° , et de l'entropie, ΔS° , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [50].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (- \Delta H^\circ / R.T) + (\Delta S^\circ / R) \quad \text{Équation 15}$$

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption de bleu de méthylène par les deux Bio-adsorbants (1 et 2) représente sur les figures 35 et 36 respectivement.

Le taux d'adsorption du BM pour les deux Bio-adsorbants à différents traitement augmentation avec la température du milieu.

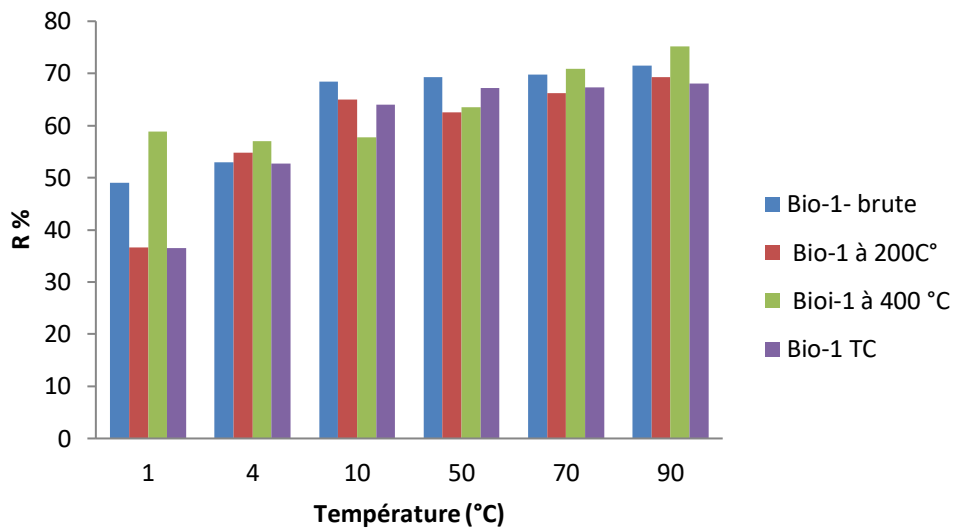


Figure 37: Influence de la température sur l'adsorption du BM par Bio-adsorbant 1.

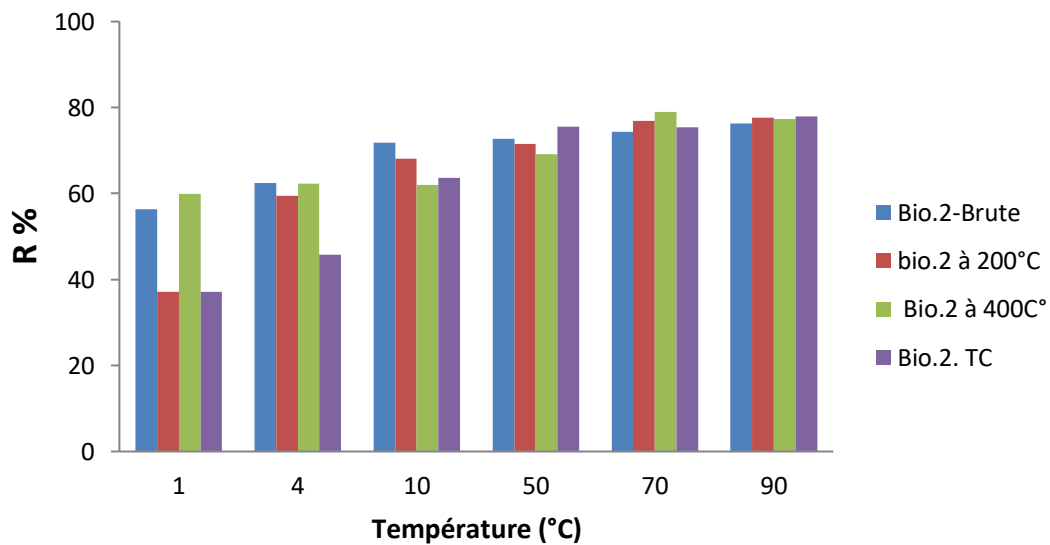
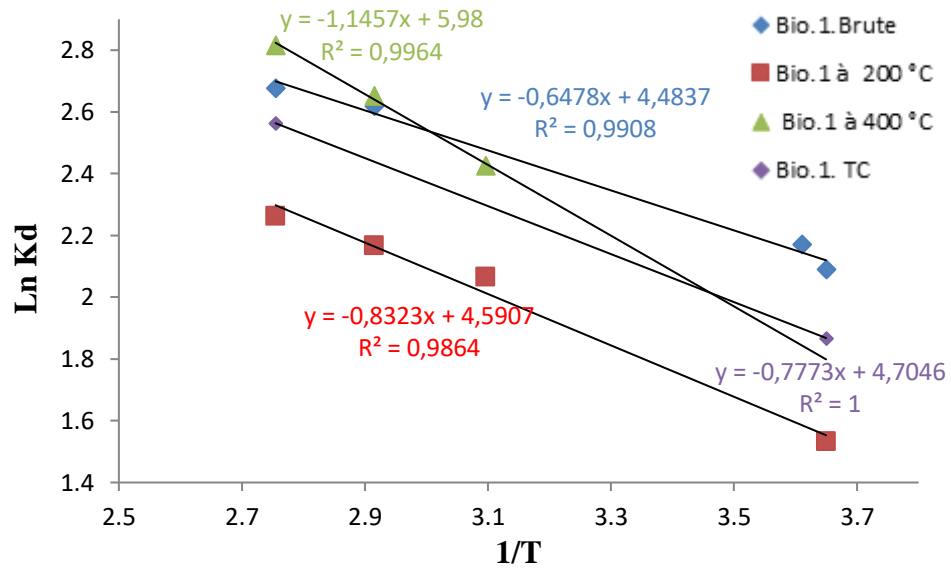


Figure 38: Influence de la température sur l'adsorption du BM par bio-adsorbant 2.

Les graphes ($\ln K_d$) en fonction de $(1000/T)$ présentent des droites linéaires avec des pentes négatives

Le tracé de droite $\ln K_d = f(1000/T)$ (Figure. 38) permettent de calculer (Tableau 7) les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente selon la formule suivante :



$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Équation 16}$$

Figure 39: Evolution de ln Kd en fonction de 1000/T pour l'adsorption de BM sur le Bio adsorbant 1.

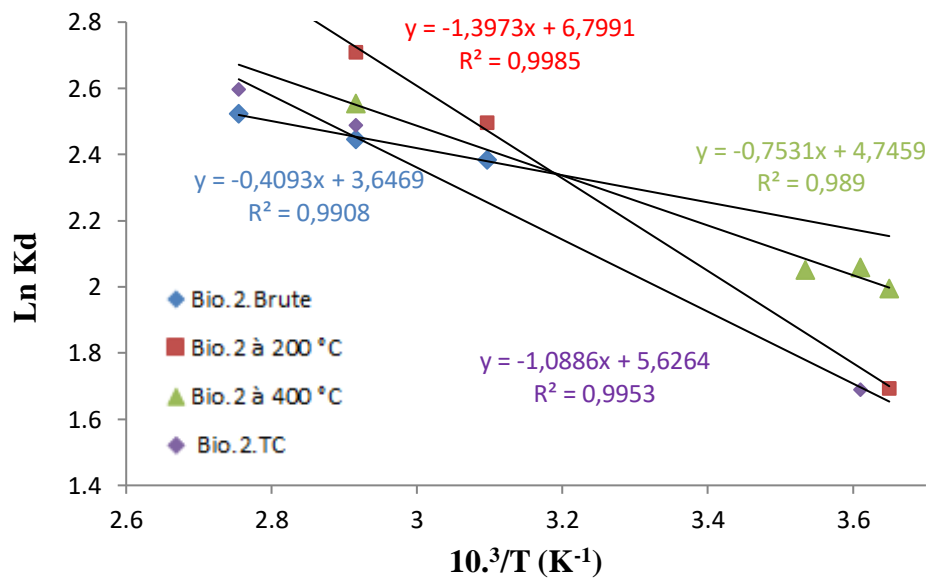


Figure 40: Evolution de ln Kd en fonction de 1000/T pour l'adsorption de BM par Bio-adsorbant 2.

Les résultats du paramètre thermodynamiques de l'élimination du BM pour les deux Bio-adsorbants sont regroupés sur le tableau ci-dessous.

Tableau 7: Paramètres thermodynamiques de l'élimination du BM pour les deux Bio-adsorbants

Matériaux		$\Delta S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{J.mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$		
				277 K	283K	323K
Bio-adsorbant 1	Bio.1.brute	37.277	5.385	-85.84	-87.70	-100.10
	Bio.1.à 200°C	38.167	6.919	-87.89	-89.79	-102.48
	Bio.1.à 200°C	49.717	9.525	-115.85	-118.36	-135.09
	Bio.1. TC	40.497	6.816	-86.44	-88.46	-101.93
Bio-adsorbant 2	Bio.1.brute	30.320	3.402	-698.23	-713.36	-814.19
	Bio.2.à 200°C	56.527	11.617	-130.17	-132.99	-151.78
	Bio.2.à 200°C	39.457	6.261	-90.86	-92.831	-105.95
	Bio.2. TC	48.513	9.660	-111.71	-114.13	-130.26

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre de Gibbs est négative pour les deux bio-adsorbant à différents traitements. Ceci indique que processus d'adsorption du BM sur les deux bio-adsorbants est spontanée. Les valeurs de ΔG° sont plus remarquable (élevées) sur le Bio-adsorbant.2 brute

L'enthalpie libre est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique. Les valeurs ΔH° sont pratiquement de même ordre. Les valeurs ΔS° sont positives, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface de deux bio-adsorbant (1 et 2).

III.3.6. Indice du Bleu de Méthylène :

L'indice du Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon compay method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène. L'indice du Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par les deux bio-adsorbants testés.

Tableau 8: Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour les deux Bio-adsorbants

Matériau	Indice de Bleu Méthylène (mg/g)	Surface Spécifique $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
----------	---------------------------------	-----------------------------------------------

Bio-adsorbant.1	Bio.1.brute	97.9	350.4
	Bio.1.à 200°C	98.2	351.4
	Bio.1.à 200°C	98.1	351.8
	Bio.1. TC	97.4	354.57
Bio-adsorbant.2	Bio.2.brute	97	350.5
	Bio.2.à 200°C	97.25	350.9
	Bio.2.à 200°C	98.12	352.5
	Bio.2. TC	97.01	354.75

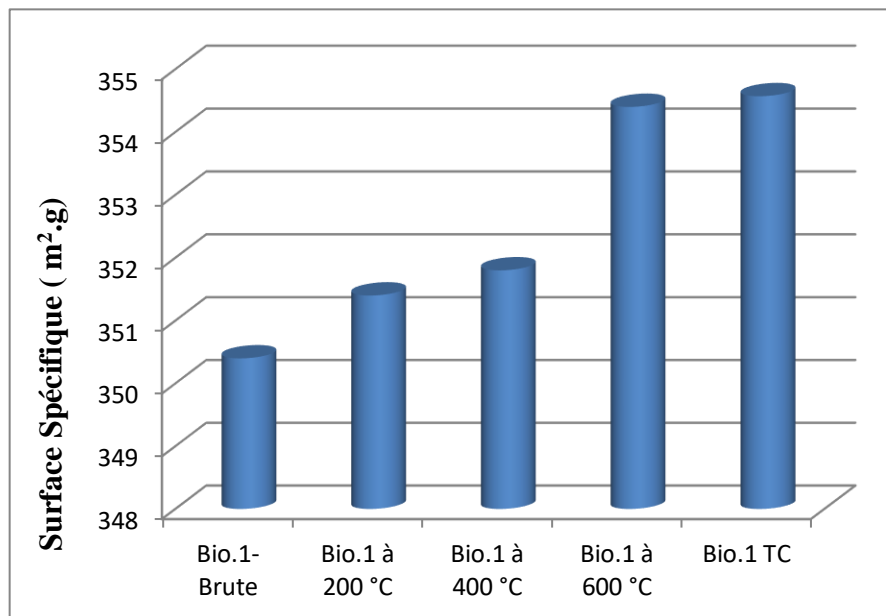


Figure 41: Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour le bio-adsorbant.1 à différents traitement.

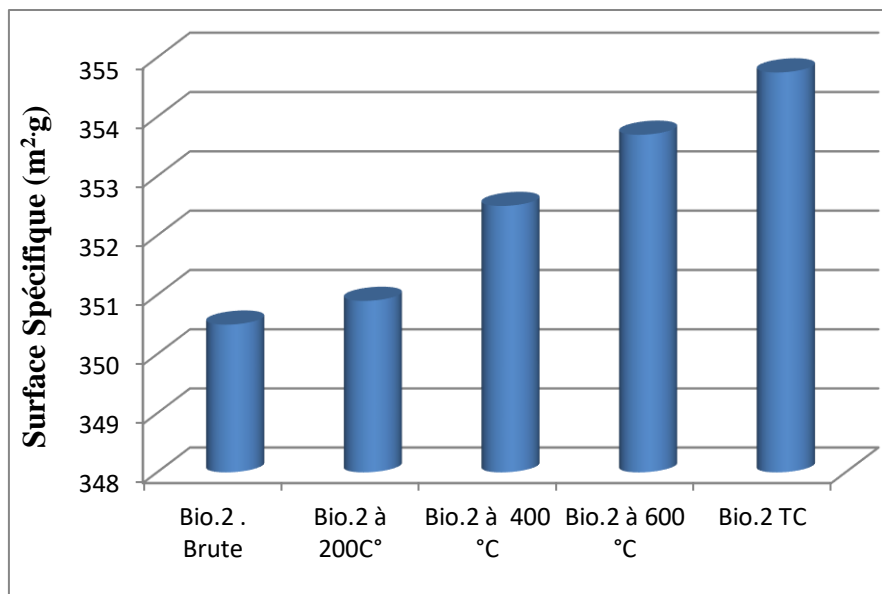


Figure 42: Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour le bio-adsorbant.2 à différents traitements.

Les histogrammes représentent la variation de l'indice de Bleu de Méthylène en fonction des bio-adsorbants étudiés à différents traitements. Les résultats obtenus cités dans le tableau indiquent que les deux Bio-adsorbants ont une mésoprosité importante.

Conclusion Générale

Le but de cette étude est d'évaluer nos bio-adsorbants, en les activant pour obtenir un bio-adsorbant puissant pour éliminer le colorant basique bleu de méthylène (BM) couramment utilisés dans l'industrie textile.

Ce travail a été réalisé en deux étapes, la première étape concernant la préparation des adsorbants qu'on veut utiliser. La deuxième étape consiste à étudier l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption, tels que : la masse de bio-adsorbant, le temps de contact, le pH, la concentration, la température,

Les résultats obtenus ont montrés que l'étude cinétique de l'élimination des colorants s'accorde mieux avec le modèle du pseudo seconde ordre pour les deux bio-adsorbant à différents traitement avec un coefficient de corrélation R^2 supérieure 0,98. La capacité d'adsorption croît avec l'activation thermique ou chimique pour les deux bio-adsorbant.

L'étude de l'effet de pH montre que la capacité d'adsorption est mieux dans les milieux neutre / basique, qu'en milieu acide.

L'étude de la masse de bio-adsorbant sur le taux d'adsorption augmente respectivement avec augmentation de la dose d'adsorbat.

L'étude thermodynamique s'avère que : la valeur négative de l'énergie libre ΔG indique que le processus d'élimination est spontané. La valeur positive de l'enthalpie libre ΔH implique que le processus d'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔH_{ads} sont inférieures à 80 kJ/mole suggérant que la liaison d'adsorption est de nature électrostatique. La valeur positive de l'entropie ΔS montre que le processus d'adsorption de BM est désordonné.

L'étude des isothermes présente une allure de type L et les résultats de modélisation montre que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BM par rapport à celui de Langmuir pour les deux Bio-adsorbants activés à différents traitements.

Cette étude montre que pour l'activation chimique par l'acide phosphorique donne des résultats satisfaisants par rapport à celui d'activation thermique.

On constate aussi que les deux Bio-adsorbants ont une capacité d'adsorption intéressante vis-à-vis de l'adsorption du bleu de méthylène. Ce processus d'adsorption est plus remarquable lorsqu'on fait l'activation thermique ou chimique pour les deux bio-adsorbants. Celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.

Référence bibliographie

- [1]: Batzias F.A. et D.K. Sidoras, (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217.
- [2]: Ghosh D. et K.G. Bhattacharya (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295- 300.
- [3]: Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525- 531.
- [4]: Robinson T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [5]: Rouliat M. et A.A. Vassiliadis (2005). Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [6]: Tan I.A.W, B.H. Hameed et A.L. Ahmad (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm [1] : Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », (2011).
- [7]: Alphonse Seyewetz, P. Sisley, « Chimie des matières colorantes artificielles », (1896).
- [8]: K. Venkataraman « The chemistry of synthetic dyes », (1952).
- [9]: D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* (2000).
- [10]: C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2003).
- [11]: Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine.
- [12]: L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, *Water Res.* (1996).
- [13]: J.P. Chen, L. Wang, *Chemosphere*, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors (2004) .
- [14]: D. Dumitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu, *Appl. Catal. B : Environ.*, 2000, 25, 83.
- [15]: W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire.
- [16]: Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati 28 novembre 2011.

- [17]: MARC / Bleu de méthylène : information complète sur ce produit , August 13, 2018.
- [18]: F.Z. Saidi (2013), Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen -, 88 p.
- [19]: F. Larbi (2008), Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran ES-SENIA, 126 p.
- [20]: Joaquim Pedro Silva A,1, Sónia Sousa A, José Rodrigues B, Helena AntunesA,John J. Porter C, IsolinaGonçalves A, Suzana Ferreira-Dias D, Adsorption Of Acid Orange 7 Dye In Aqueous Solutionsby Spent Brewery Grains Separation And Purification ,Technology 40 (2004) 309–315.
- [21]:A.I. Borhan P. SamoilaVasileHulea A.R. Iordan ,M.N. PalamaruEffect of Al³⁺substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye JPC 9598 To appear in: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.
- [22]: Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [23]:El Azzouzi Rachidi Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, ., 1999 ; .,1994; Mechrafi, 2002.
- [24]: Desjardins, Heparinase treatment suggests a role for the endothelial cell glycocalyx in regulation of capillary hematocrit 1990.
- [25]: Rachidi ,Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier), 1994 ; Mekaoui, 2001.
- [26]: Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran Nabila BOUALLA et Ahmed BENZIANE Laboratoire de Géologie Appliquée, Faculté d'Architecture et de Génie Civil, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, U.S.T.O.M.B, BP1505 EL MNAOUER ORAN, Alg 2011.
- [27]: M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000. [28]: C.H.GILES, D.SMITH, Journal of Colloid and Interface Science, vol 47, pp 755-765, (1974).
- [29]: P. Ribereau –gavon, « les composés phénoliques des végétaux » édition Dunod, Paris (1968).
- [30]: L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur,- Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.
- [31]: N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).

- [32]: L. Ming Sun, F. Meunier, 2003, Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J 2730.
- [33]: L. Meljac, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- [35]: L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [36]: OSNICK. J; Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués », Thèse de doctorat, Université de l'Yon, (2009).
- [37]: F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad, F. Bni-Khalid, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, Bioresource Technology (2007), 98, 3017–3025.
- [38]: <https://www.bioterroir.com/entretien-de-la-maison--5/lessives--21/--1/noix-de-lavage-paquet-de-500-grs--NOIX+DE+LAVAG+585.aspx>
- [39]: <https://www.industrie-techno.com/article/a-chaque-application-son-charbon-actif.37390>.
- [40]: Iqbal Ahmad et Farrukh Aqil, New Strategies Combating Bacterial Infection, John Wiley & Sons, 2008, p. 91.
- [41]: W. J. WEBER., B. M. VANVIELT., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15, 1980
- [42]: Cristina Da Cruz 1er générale – enseignement de spécialité. Constitution et transformation de la matière Dossier 5 Utilisation de la spectroscopie I.R
- [43]: Yuan Li • Huining Xiao • Mindong Chen • Zhaoping Song • Yi Zhao (2014) Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal
- [44]: Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of terms commonly used with activated carbon (2008).
- [45]: Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. *Carbon Science*. 5, 170. (2004).
- [46]: V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, and R. A. R. Boaventura, “Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, no. 1–2, pp. 120–132, 2007.
- [47]: N. Barka, l'élimination de colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel, thèse doctorat, université d'Agadir (2008).
- [48]: A. benani, M. hachkar, M. bakasse, élimination du colorant basique BM en solution aqueuse par l'argile de safi, *Revue des sciences de l'eau*, 2010
- [49]: B. Mahjoub, M. CHAKER ? Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non conventionnel, tunisie 2008.
- [50]: Arfane, M. elkrali, S. tahiri, Kinetic and thermodynamic study of adsorption of RED 195 and Methylene blue dyes on fly ash bottom ash in aqueous medium, Maroc 2014B.

[46] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K. *J Colloid Interface Sci.* 226 (2000) 318–327.

[47] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies., *Vib Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.

[50] B.D. Mistry, *Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India, 2009.