

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

Chidadi Djazia

Chachou Fatima

THEME :

**Préparation d'un adsorbant magnétique pour la
rétention d'un polluant organique**

Soutenu le : 30/06/2022

Devant le jury composé de :

Président :	Mr A. BELHAKEM	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	Mme F. ABDEDDAIM	MAA	Université de Mostaganem
Encadrant :	Mme S. BOURAHLA	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier « Allah » le tous puissant, pour nous avoir donné la force et la patience.

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, sous la direction de Madame **Fadela NEMCHI**, Maitre de conférences classe « A » à l'Université de Mostaganem.*

*Nos profonds remerciements Madame **BOURAHLA SARRA**, pour l'excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d'études, pour sa gentillesse, sa patience et la disponibilité qu'elle nous a témoignés pour nous permettre de mener à bien ce travail.*

Nous souhaiterons également remercier nos professeurs de la faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

*Nous exprimons nos vifs remerciements aux membres de jury qui vont juger notre travail : Monsieur Professeur **BELHAKEM Ahmed** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Madame **ABDEDDAIM Fatiha** qui a bien voulu examiner ce travail.*

Un remerciement spécial pour M^{elle} Siham pour son aide précieuse et ses précieux conseils.

Nous n'oublions pas de remercier les ingénieurs du laboratoire SEA2M et laboratoire de département de chimie, qui nous ont apporté une aide précieuse.

Nous voudrions rendre hommage à nos familles, pour leurs indélébiles soutiens au cours de toutes les années d'études, ainsi que nos amis qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Enfin nous exprimons nos gratitude à l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire

Merci

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à : Mes chères parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail tout mon amour.

À mes frères Ahmed, Badreldine, Karim, Mohamed Ali, Abdelsamed et Nassim

Mes chères sœurs Djamila et Firdous.

Mes meilleurs amies Lamia, Doha et Karima.

Mon binôme et mon amie Djazia.

À l'esprit de mon Grand-père Mohamed si Tayeb qui restera gravée dans notre mémoire à l'éternité

À tous mes collègues de département de chimie, tous mes enseignants de primaire à l'université.

FATIMA

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit.

Ton affectation me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères Mohamed et Akil et Cherif

A mes très amies Chahrazed, Karima, Fatiha, Hanane, Hadjira.

Mon binôme et mon amie Fatima.

Et toutes mes amies qui m'aiment.

Résumé

L'objectif de notre étude est de préparer un adsorbant magnétique et l'utiliser dans l'adsorption de Rhodamine B (RhB). Ce nouveau adsorbant est les nanoparticules d'oxyde de fer combinées au charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique à 40% qui à été préparé par co-précipitation des ions Fe^{+3} / Fe^{+2} . La caractérisation par IRTF à montrer que le matériau composite est un composé contenant parfois des nanoparticules d'oxyde de Fer et de la magnétite comme matières premières (charbon actif). Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode batch et ont montré que le taux d'adsorption dépend de différents paramètres tels que le temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH et la température. Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est physique, spontané $\Delta G^{\circ} < 0$, et endothermique avec un $\Delta H^{\circ} > 0$. L'isotherme d'adsorption est de type L, l'isotherme d'adsorption est décrit par le modèle de Freundlich et de Langmuir avec un meilleur coefficient de corrélation. L'étude de l'adsorption du Rhodamine B, par le charbon actif magnétique, suit le modèle du pseudo-second ordre. La présence de NaCl dans la solution diminue la capacité d'adsorption de Rhodamine B par le charbon actif magnétique.

Mots clés : Adsorption, Rhodamine B, Charbon actif magnétique, force ionique.

Liste des tableaux

Chapitre I

Revue bibliographique

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.....	05
Tableau I.2. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif.....	06

Chapitre III

Etude de l'adsorption de la rhodamine B par le charbon actif

ferromagnétique

Tableau III.1. Quelques caractéristiques de la Rhodamine B.....	25
Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du RhB.....	34
Tableau III.3. Valeurs des paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour l'élimination du RhB par le charbon actif magnétique.....	36
Tableau III.4. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant RhB sur du charbon actif magnétique.....	39

Liste de figures

Chapitre I

Revue bibliographique

Figure I.1. Différentes formes du charbon actif.....	05
---	----

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

Figure II.1. Mécanismes de transfert de polluant sur un matériau adsorbant (d'après Çeçen <i>et al.</i>	15
--	----

Figure II.2. Les différents types des isothermes d'adsorption.....	17
---	----

Chapitre III

Etude de l'adsorption de la rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.....	19
---	----

Figure III.2. Points de charge nulle pour le charbon actif magnétique.....	20
---	----

Figure III.3. Moule à pastiller.....	22
---	----

Figure III.4. La pastilleuse.....	22
--	----

Figure III.5. Spectres IRTF du charbon actif magnétique.....	24
---	----

Figure III.6. Structure chimique de la Rhodamine B.....	26
--	----

Figure III.7. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	26
--	----

Figure III.8. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B.....	28
--	----

Figure III.9. Taux d'élimination du RhB en fonction du temps.....	29
--	----

Figure III.10. Taux d'élimination du RhB en fonction de la dose du charbon actif magnétique.....	30
---	----

Figure III.11. Taux d'élimination du RhB en fonction du pH.....	31
Figure III.12. Effet de la température sur l'adsorption du RhB.....	32
Figure III.13. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) * 0,001$ pour l'adsorption du RhB par le charbon actif magnétique.....	34
Figure III.14. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif magnétique.....	35
Figure III.15. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rhodamine B.....	37
Figure III.16. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B.....	38
Figure III.17. Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Rhodamine B par le charbon actif magnétique.....	40
Figure III.18. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du RhB par le charbon actif magnétique.....	40
Figure III.19. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du RhB par le charbon actif magnétique.....	41
Figure III.20. Effet de la force ionique sur l'adsorption du RhB.....	42

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------	----

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1. Charbon actif	03
I.1.1. Procédés de fabrication du charbon actif	03
I.1.1.1. Carbonatation	03
I.1.1.2. Activation	03
I.1.3. Différentes formes de charbon actif	04
I.1. 3.1. Charbon actif en poudre (CAP)	04
I.1.3.2. Charbon actif granulé (CAG)	04
I.1.4. Porosité et surface spécifique	06
I.1.5 Utilisation du charbon actif	06
I.2. Adsorbants magnétiques	07
I.2.1. Charbons actifs à propriétés ferromagnétiques	07
I.2.2. Principales méthodes de synthèse de nanoparticules de magnétite	08
I.2.2.3. Synthèse par Co-précipitation	08
I.2.3. Le magnétisme dans le traitement des eaux	08
I.3. Les colorants textiles	09
I.3.1. Généralités	09
I.3.2. Classification des colorants	09
I.3.2.1. Classification chimique	10
I.3.2.2. Classification tinctoriale	10
I.3.3. Toxicité et impact sur l'environnement	11
I.3.3.1. Impact sur l'environnement	11
I.3.3.2. Impacte dangereux sur la santé	11

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

II.1. Introduction	12
II.2. Principe de l'adsorption	12
II.3. Les facteurs influençant d'adsorption	13
II.3. Mécanisme d'adsorption	13
II.4. Cinétique d'adsorption	14
II.5. Isothermes d'adsorption	15
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	15

Chapitre III

Etude de l'adsorption du rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

III.1. Introduction	18
III.2. Synthèse et caractérisation de l'adsorbant magnétique	18
III.2.1. Préparation du charbon actif	18
III.2.2. Préparation du charbon actif magnétique	19
III.2.3. Caractérisation de l'adsorbant magnétique	20
III.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	20
III.2.4. Caractérisation par spectroscopie IRTF	21
III.2.4.1. Appareillage	21
III.2.4.2. Spectroscopie IRTF (transmission/ absorption)	22
III.2.4.3. Préparation de l'échantillon	22
III.2.4.4. Interprétation du spectre IRTF du charbon actif magnétique	23
III.3. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif magnétique	24
III. 3.1. Substance étudiée	24
III.3.2. Dosage par spectrophotométrie	26
III.3.2.1. Loi d'absorption	27
III.3.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage	28
III.3.4. Influence des conditions opératoires sur l'adsorption du RhB par le charbon	28

actif magnétique	
III. 3.4.1. Effet du temps d'équilibre	29
III. 3.4.2. Effet de la dose	30
III. 3.4.3. Effet du pH	31
III. 3.4.4. Effet de la température	32
III. 3.4.4. 1. Détermination des paramètres thermodynamiques	32
III.3.5. Isotherme d'adsorption du RhB	34
III.3.6. Etude cinétique d'adsorption	38
III.3.6. Effet de la force ionique	41
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	45

Introduction générale

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'homme. Les ressources en eau, menacées par l'évolution climatique, et par les activités humaines, industrielles et agricoles, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement, attache aujourd'hui une très grande importance [1].

Diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques, comprenant la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et l'adsorption ont été utilisées pour le traitement des eaux usées [2].

Parmi les différents traitements décrits ci-dessus, l'adsorption est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux, en termes de coût initial et de simplicité de conception. Elle présente l'avantage d'être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement [3].

Différents adsorbants sont utilisés pour éliminer les divers polluants, parmi lesquels on peut citer les plus classiques tel que, le charbon actif qui est l'adsorbant le plus employé dans le traitement des eaux, qui possèdent une grande porosité.

Habituellement, il est difficile de séparer rapidement les adsorbants à partir d'un grand volume de solution, tandis que les adsorbants magnétiques peuvent contourner ce problème parce qu'ils permettent de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase par application d'un champ magnétique via l'utilisation d'un aimant. De par leurs surfaces spécifiques élevées, les nanoparticules ont une grande efficacité à éliminer les polluants de l'eau. C'est pourquoi des adsorbants combinant la nanotechnologie et la technique de séparation par un champ magnétique peuvent éliminer les polluants moléculaires et les métaux lourds de l'eau avec une très grande performance [4-6].

C'est dans cette optique, que nous nous sommes proposés de préparer un nouveau adsorbant magnétiques et d'évaluer leur capacité d'adsorption vis-à-vis du Rhodamine B pris comme modèle de polluant organique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la synthèse d'un matériau hybride. Ce nano composite est obtenu par la combinaison des nanoparticules d'oxydes de fer avec du charbon actif.

Ce manuscrit est composé de trois chapitre :

Le premier chapitre est une partie théorique traitant des généralités sur les adsorbants (charbon actif et adsorbant magnétique).

Le deuxième chapitre étant la partie théorique dans laquelle nous avons présenté certaines notions sur le phénomène d'adsorption.

Dans troisième chapitre, nous avons présenté les modes opératoires utilisés lors de la synthèse des adsorbants et quelques caractérisations de ces derniers, ainsi l'application de l'adsorbant magnétique préparé pour l'adsorption du Rhodamine B.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

I. Revue bibliographique

I.1. Charbon actif

Le charbon actif (CA) peut être fabriqué à partir des ressources naturelles (le bois, la noix de coco, les algues...), des polymères synthétiques ou résidus de procédé pétrolier contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage de matière inorganique. Ces matières premières sont transformées en charbon actif par deux procédés : la carbonisation et/ou l'activation. Le CA reste un matériau peu coûteux [7].

Le charbon actif est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration des eaux, purification des gaz. Il est connu pour ses propriétés adsorbants, car est un adsorbant hautement poreux caractérisé par une grande surface spécifique (de 400 à 2500 m²/g) [8].

I.1.1. Procédés de fabrication du charbon actif

I.1.1.1. Carbonatation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que les carbones sont éliminés. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

I.1.1.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres.

Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant

(acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [7].

I.1.3. Différentes formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

I.1.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.

I.1.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [9]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0,84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0,42 mm).

Le tableau suivant résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [10,11].

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif

En grain		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Peut être utilisé en lit fixe. - Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques. - Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique d'adsorption est lente de certains produits. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique d'adsorption est lente de certains produits. - Prix plus intéressant que le charbon en grain. - Il favorise la floculation, la décantation. - Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sa régénération est impossible lorsqu'il est mélangé avec des hydroxydes.



(a)CAG



(b) CAP

Figure I.1. Différentes formes du charbon actif.

I.1.4. Porosité et surface spécifique

La structure du charbon actif se rapproche du graphite, plus particulièrement de celle du charbon microcristallin [12 ,13]. Du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface interne très grande. La surface spécifique, exprimée en m²/g, et la distribution des diamètres des pores constituent ainsi deux paramètres clés du charbon.

La surface spécifique est mesurée par diverses méthodes, généralement basées sur l'adsorption de gaz [14]. Classiquement, les charbons actifs présentent une aire spécifique allant de 400 à 2500 m²/g [8].

On peut distinguer trois classes de pores, selon leur taille : les macropores, les mésopores et les micropores. Dubinin (1979) a relié porosité, volume poreux et aire massique des charbons actifs, ses résultats étant consignés dans le tableau I.2. L'I.U.P.A.C. (1972) a défini des limites légèrement différentes.

Tableau I.2. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif [15].

	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Diamètre des pores (Å)	>1000	100-1000	20-100
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0,20-0,8	0,02-0,10	0,2-0,6
Aire massique (m ² .g ⁻¹)	0,5-2	20-70	400-1500
Diamètre des pores (Å) IUPAC	>500	20-500	< 20

I.1.5 Utilisation du charbon actif

- ✓ Traitement de l'eau, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriés par les cours d'eau.
- ✓ Traitement des effluents industriels, le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides.

- ✓ Récupération des solvants organiques, les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux [16].

I.2. Adsorbants magnétiques

Les particules d'oxydes magnétiques ont suscité beaucoup de travaux depuis plusieurs décennies et connu de très nombreuses applications dans les technologies de fabrication, l'électronique, les télécommunications, la santé et même dans la dépollution [17].

Dans le domaine de l'environnement, matériaux composites ont fait l'objet de plusieurs travaux qui ont conclu que ces derniers ont une morphologie et des propriétés structurales qui permet de les exploiter comme adsorbant potentiels pour des polluants de différentes natures [18,19].

I.2.1. Charbons actifs à propriétés ferromagnétiques

Le charbon actif est néanmoins l'adsorbant qui présente le plus grand pouvoir d'adsorption qui est caractérisé par la texture de ses pores. Aussi efficace soit il en termes de capacité d'adsorption, il reste un problème lié à la récupération de ces adsorbants chargés en polluant. En effet, la combinaison au sein d'un même matériau de propriétés magnétiques et de propriétés adsorbants est un défi intéressant qui pourrait permettre de surmonter les problèmes de récupération des adsorbants chargés en polluant.

Les charbons actifs à propriétés ferromagnétiques sont classiquement synthétisés par un procédé d'activation chimique au cours duquel la carbonisation et l'activation se déroulent simultanément. En effet, ils résultent de l'imprégnation du charbon actif dans une solution de sels de métaux ferromagnétiques suivi d'une filtration puis d'un lavage et séchage.

Le caractère magnétique des charbons activés chimiquement est la résultante de l'incursion des cristaux d'oxydes métalliques dans la structure carbonée du charbon actif. Ces cristaux proviennent des sels de métaux tels que le Fer, le Nickel, le Cobalt ou de leurs alliages [20]. Parmi ces matériaux magnétiques, le Cobalt a la plus grande stabilité à l'oxydation par rapport au Fer et au Nickel, mais coûte cher. Le nickel est généralement utilisé pour la production de gaz par gazéification afin de contribuer à la décomposition du méthane en hydrogène et en monoxyde de carbone [21].

I.2.2. Principales méthodes de synthèse de nanoparticules de magnétite

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes formées par précipitation en solution aqueuse a fait depuis longtemps l'objet de très nombreuses recherches et des techniques variées sont utilisées à cette fin.

Nous présenterons tout d'abord la méthode de synthèse par coprécipitation, méthode la plus utilisée pour obtenir la magnétite de taille nanométrique et que nous utiliserons dans ce travail.

I.2.2.3. Synthèse par Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possible : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol gel...), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [22].

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la Co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- La naissance de germes par condensation.
- La croissance de germes par condensation également.
- Le vieillissement des particules.

La co-précipitation est la manière la plus commode et la plus facile pour la synthèse des oxydes de fer comme Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par l'addition d'une base sur des solutions aqueuses de sel de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sous atmosphère inerte à température ambiante ou à température élevée [23-25]. La taille, la forme, et la composition des nanoparticules magnétiques dépend beaucoup du type de sels utilisés (par exemple des chlorures, des sulfates, des nitrates), du rapport de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de la température de réaction, de la valeur du pH, de la concentration ionique des réactifs et de la nature de la base. L'ajustement et la détermination précise de ces paramètres permettent d'obtenir des nanoparticules de magnétite aux caractéristiques structurales et morphologiques contrôlées avec une grande reproductibilité.

I.2.3. Le magnétisme dans le traitement des eaux

L'utilisation de matériaux magnétiques dans le traitement des eaux pourrait pallier quelques inconvénients des méthodes actuelles. L'utilisation du magnétisme dans les procédés

de traitements des eaux pourrait accélérer la vitesse de séparation des déchets des effluents qui reste aujourd'hui un problème à résoudre.

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants (organiques ou inorganiques) puis de les extraire grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique.

Sur le plan académique, de plus en plus de chercheurs cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 , facilement préparés par coprécipitation alcaline sont les plus connus [26]. Les oxydes de fer peuvent être associés à d'autres matériaux. Des zéolithes magnétiques ou des argiles magnétiques ont été développées pour adsorber des métaux [27,28]. Du charbon actif magnétique a été synthétisé pour éliminer du trinitrophénol [29] et de l'aniline [30].

I.3. Les colorants textiles

I.3.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes [31]. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [32].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [31,33].

I.3.2. Classification des colorants

Les principes de classification couramment les plus rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières Plastiques...etc) [34].

I.3.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :

- ❖ Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, et représentent 50 % de la production mondiale de colorants.
- ❖ Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques.
- ❖ Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent, sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie ainsi que des diagnostics médicaux.
- ❖ Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence.
- ❖ Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.
- ❖ Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne [35,32].

I.3.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorants- substrat.

- ❖ Les colorants acides ou anioniques : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonèrent ou carboxylate.
- ❖ Les colorants basiques ou cationiques : classent des colorants d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes.
- ❖ Les colorants directs ce sont des colorants à caractère anioniques, ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse.
- ❖ Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt ou de fer pour donner les différents complexes colorés avec le textile.
- ❖ Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres solubles dans l'eau.

- ❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.
- ❖ Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée pour le bien de teinture [36].

I.3.3. Toxicité et impact sur l'environnement

Les colorants sont des composés biodégradables par les microorganismes ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux.

I.3.3.1. Impact sur l'environnement

Les principales questions environnement soulevées par de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'aire ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [37]. À l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [38].

I.3.3.2. Impacte dangereux sur la santé

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- ❖ Être mutagènes.
- ❖ Être Génotoxiques.
- ❖ Entraîner des cancers de la thyroïde.
- ❖ Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- ❖ Contenir des substances cancérigènes.



Chapitre I : Revue bibliographique

- ❖ Avoir des actions sur le système nerveux central.
- ❖ Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- ❖ Augmentation de la perméabilité intestinale [39].

II. Phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

Le procédé d'adsorption est une technique de séparation simple, très utilisée dans les applications industrielles [40], en particulier pour la dépollution de l'eau. Parmi les matériaux adsorbants industriels utilisés (zéolites, gel de silice, alumines activées...), le CA est particulièrement non sélectif, hydrophobe et son coût relativement bas fait de lui le matériau le plus utilisé dans les procédés de dépollution de l'eau [41].

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

II.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui se produit lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) est en contact avec un solide. Les éléments qui constituent le fluide sont retenus sur le solide par les atomes présents à sa surface [42]. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à sa surface est appelé adsorbat. Deux types de force sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et l'adsorbat, et permet de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Dans le cas de la physisorption, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals, les quelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est réversible. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à des faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal/mol (5 à 40 kcal/mol). Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : le phénomène est réversible [43]. En revanche, la chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol jusqu'à 200 kJ/mol. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente

à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons du type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface, lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [44].

II.3. Les facteurs influençant d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

✚ Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.

✚ Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ; Les paramètres physico-chimiques du milieu ; Température et pH [45].

II.3. Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/ matrices d'adsorption sont les suivants [46] : Adsorption, précipitation, substitution.

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau. L'effet

de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [47].

II.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [48].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes (figure I.2) [49] :

- ❖ Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.
- ❖ Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain.
- ❖ Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

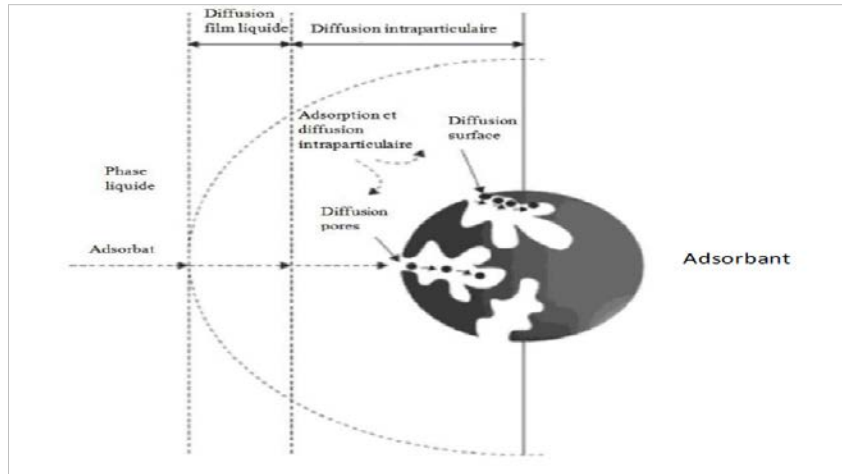


Figure II.1. Mécanismes de transfert de polluant sur un matériau adsorbant (d'après Çeçenet *al.* [49]).

II.5. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbant sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles sont été développés afin de les représenter [50,51].

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940) ont établi une classification des cinq types d'isothermes rencontrés, de I à V (B.D.D.T.), auxquels on a ultérieurement ajouté un type particulier, numéroté VI. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure ci-dessous.

❖ *Isotherme de type I*

Isotherme de Langmuir, faible surface externe, adsorption monocouche à saturation.

❖ *Isotherme de type II*

Isotherme en S, physisorption, adsorption multicouche sur des solides non (ou peu) poreux. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte.

❖ *Isotherme de type III*

Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide [52].

❖ *Isotherme de type IV et V*

Caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant : les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des Capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante, par suite des forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires et qui provoquent une condensation rapide de l'adsorbat.

❖ *Isotherme de type VI*

Présente plusieurs "marche" : processus d'adsorption par couche, surface non poreuse uniforme, hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.

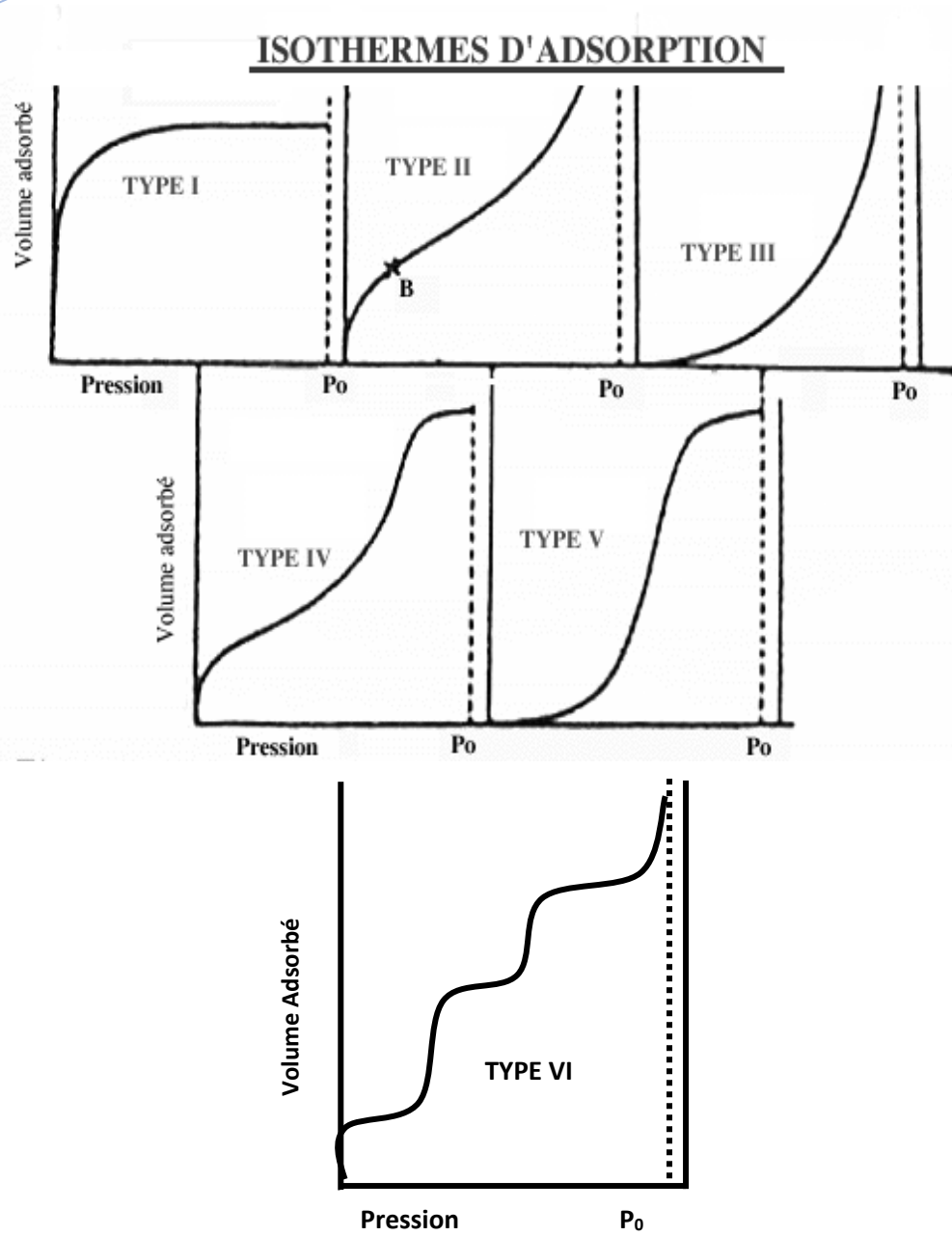


Figure II.2. Les différents types des isothermes d'adsorption [53].

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

III.1. Introduction

Ce chapitre sera divisé en deux parties :

- ❖ La première partie est consacrée à la synthèse et caractérisation de l'adsorbant magnétique.
- ❖ La deuxième partie est réservée à l'étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif magnétique.

III.2. Synthèse et caractérisation de l'adsorbant magnétique

Cette partie a pour but de présenter les méthodes de préparation du matériau utilisé au cours de cette étude ainsi que les différents résultats de la caractérisation de l'échantillon préparé.

Le matériau brut que nous avons choisi de valoriser est le Marc de Raisin récupéré comme rejet agricole au niveau de la région de Sidi Ali-Mostaganem.

III.2.1. Préparation du charbon actif

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire SEA2M. En effet, les Marcs de raisin sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110°C pendant une nuit, ils sont par la suite broyés pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant inférieure à 250µm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 3 heures à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé puis lavé avec HCl, suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées à une granulométrie < 250µm. Finalement, le charbon actif sera

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation de l'adsorbant.

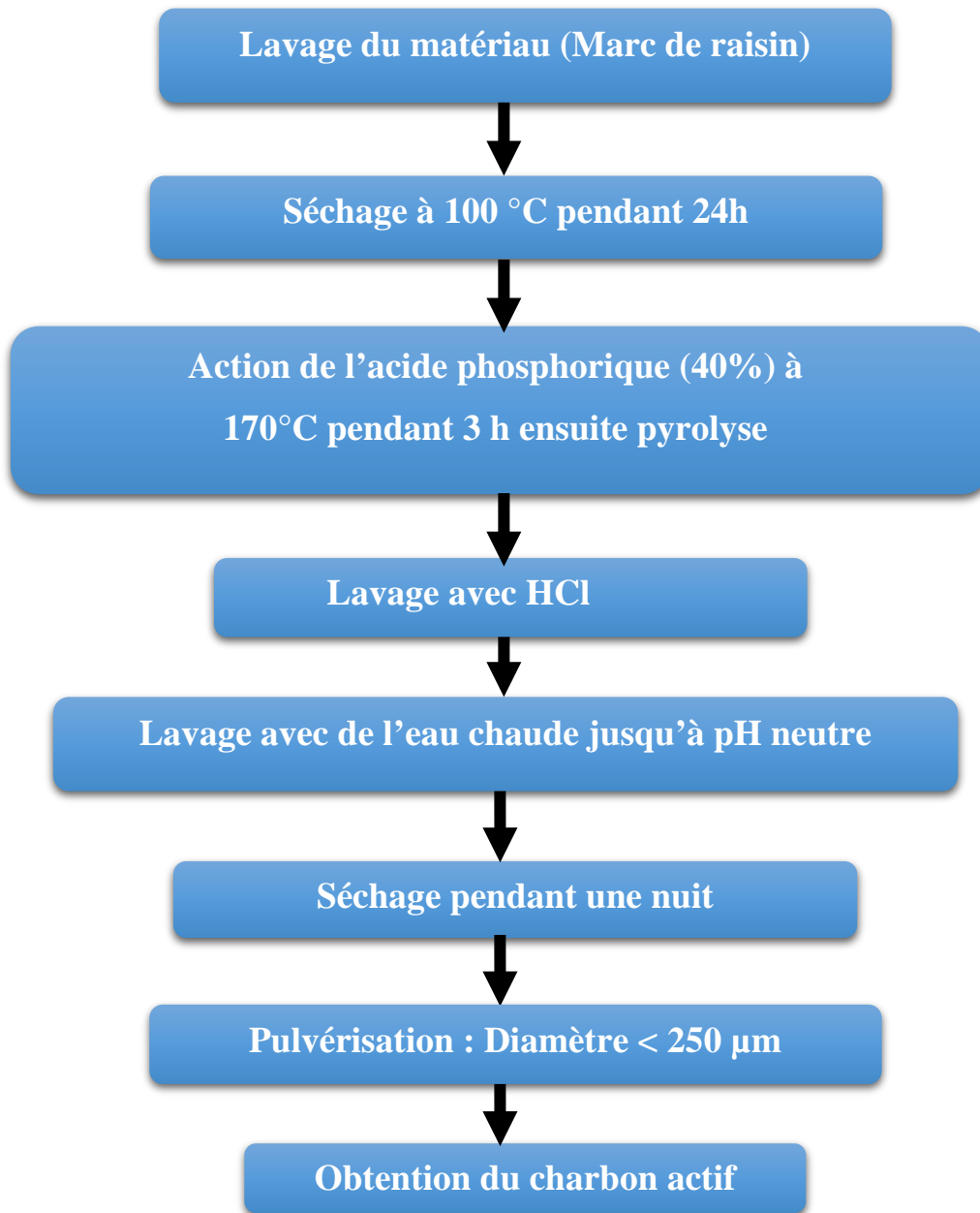


Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

III.2.2. Préparation du charbon actif magnétique

Pour préparer l'adsorbant magnétique nous avons synthétiser les nanoparticules magnétite (Fe_3O_4) par la méthode de co-précipitation selon le protocole expérimentale décrit dans la littérature [54], puis on à ajouter une masse bien déterminer de charbon actif, le tout est mis sous une température et pH contrôler. On lave le matériau solide obtenu avec de l'eau

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

distillée et on le sèche à 80°C pendant une nuit. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

III.2.3. Caractérisation de l'adsorbant magnétique

III.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant magnétique. 50 ml d'une solution de NaCl (0.01 M) sont placés dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0.15 g de l'adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial}. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH_{final}=pH_{initial} est le pH_{PCZ} de l'adsorbant magnétique.

Le pH_{pcz} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant magnétique est nulle. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure III.2.

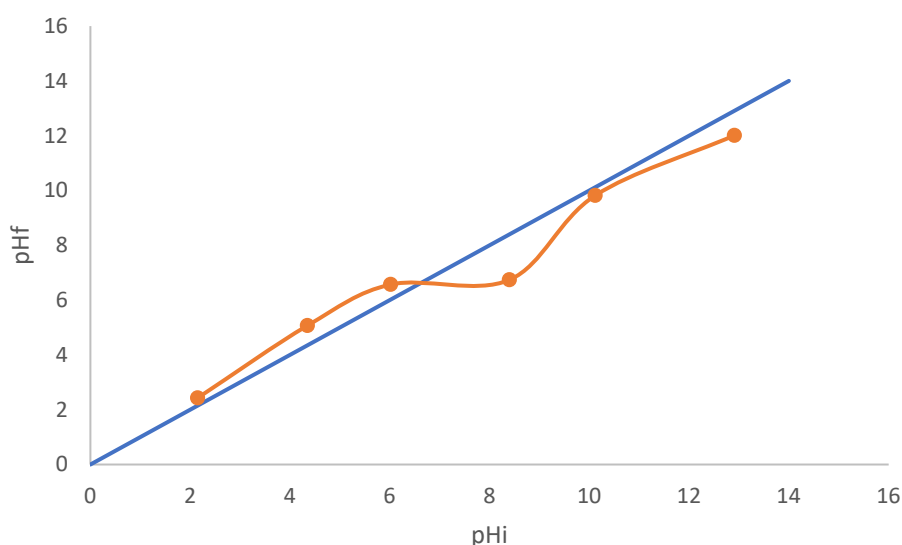


Figure III.2. Points de charge nulle pour le charbon actif magnétique.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} (pH < pH_{pcz}), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} (pH > pH_{pcz}), la surface étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pcz} , il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pcz} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [55,56]. La valeur de pH_{pcz} du charbon actif de cette étude est égale à 6,3.

III.2.4. Caractérisation par spectroscopie IRTR

L'analyse du matériau par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem, afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface des charbons. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Shimadzu IR-21. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

III.2.4.1. Appareillage

Les spectromètres Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) comportent quatre éléments Principaux :

- Une source de rayonnement.
- Un dispositif permettant de séparer les longueurs d'onde.
- Un module d'analyse.
- Un ou plusieurs capteurs photosensibles. Le spectromètre IRTF utilisé pour cette étude est de marque SHIMADZUIR Prestige-21.

L'IRTF est couplé à différents modules :

- Un compartiment échantillon qui peut recevoir des accessoires.
- Un ordinateur, en interface avec le spectromètre IRTF, permet la commande des mesures et le traitement numérique des spectres.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

III.2.4.2. Spectroscopie IRTF (transmission/ absorption)

Pour cette technique l'échantillon est présenté sous forme d'une pastille placée dans un porte échantillon tournant qui peut contenir jusqu'à 15 échantillons en plus de la référence (pastille de KBr). Cette roue est ensuite placée dans le compartiment.

Le passeur d'échantillons permet d'enregistrer successivement 15 spectres dans les mêmes conditions. Pour plus d'efficacité et pour tenir compte des petites variations atmosphériques qui pourraient survenir dans la chambre, le spectre de référence est mesuré avant chaque spectre de l'échantillon.

III.2.4.3. Préparation de l'échantillon

Les échantillons et le solvant (KBr) sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation, et ce pour permettre leur séchage.

L'échantillon (de 0.5 à 1.0 mg) est mélangé intimement avec environ 100 mg de poudre de KBr. Le mélange se fait par un broyage dans un mortier lisse en agate. Le mélange est placé entre deux pastilles métalliques et déposé dans le cylindre.



- 1 Piston
- 2 Pastilles métalliques
- 3 Cylindre
- 4 Echantillon de KBr
- 5 Branchement du vide
- 6 Montage du moule à pastiller

Figure III.3. Moule à pastiller.

Le moule à pastiller est soumis à une pression allant de 10000 à 15000 psi dans une presse manuelle pour former un disque transparent de 0.5 à 1.5 mm de diamètre (micro disque).

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique



Figure III.4. La pastilleuse.

Les pastilles sont placées avec précaution dans les portes échantillons et insérées dans la roue.

III.2.4.4. Interprétation du spectre IRTF du charbon actif magnétique

La figure III.5 montre le spectre d'absorption IRTF du charbon actif magnétique. L'analyse du spectre d'absorption IRTF conduit à l'assignement suivant les bandes :

- ❖ La large bande d'absorption centré à 3410 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation O-H de la cellulose, pectine et lignine.
- ❖ Une bande faible intensité à 2887 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison CH des alcanes.
- ❖ Une bande de moyenne intensité à 1586 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation C=C d'un cycle aromatique.
- ❖ Une bande de faible intensité à 1382 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-C d'un alcane.
- ❖ Les bandes multiples situées entre 1225 et 1060 cm^{-1} sont attribués au mode de vibration d'élongation du groupement P=O dû aux d'hydrogènes liés par les phosphates ou polyphosphates et de la vibration d'élongation O-C de la liaison P-O-C et P=OOH [7].

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

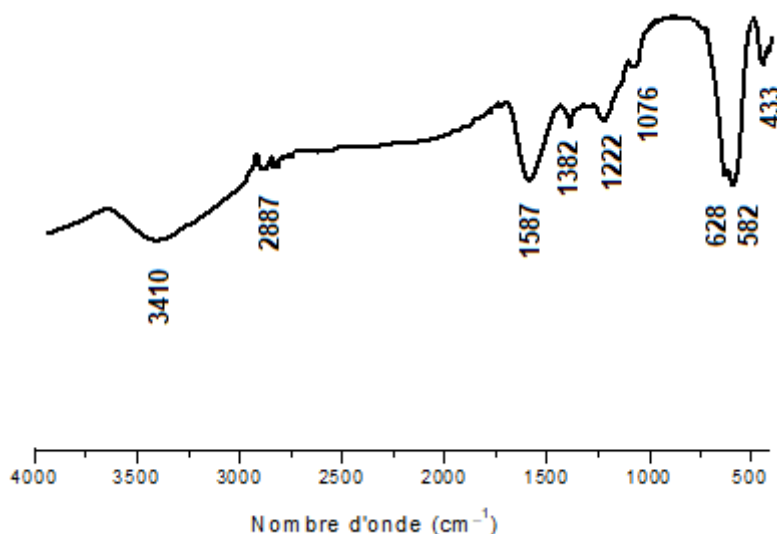


Figure III.5. Spectres IRTF du charbon actif magnétique.

III.3. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif magnétique

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'une étude qui a pour but l'évaluation de la capacité d'adsorption du charbon actif magnétique. Nous avons utilisé comme polluant la Rhodamine B. Rappelons que notre objectif est de contribuer à la recherche d'un nouveau matériau pour le traitement des eaux polluées.

III. 3.1. Substance étudiée

La Rhodamine B (RhB) est un colorant appelé aussi Rhodamine 610 ou Chlorure de [9-(2-carboxyphényl) -6-diéthylamino-3-xanthénylidène] -diéthylammonium, c'est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est hautement soluble dans l'eau avec une couleur violette rougeâtre brillante et est largement utilisée à des fins industrielles en tant que colorant dans les industries du textile, du cuir, du jute et de l'alimentation, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines.

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis.

La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la figure III.6. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Quelques caractéristiques de la Rhodamine B.

Numéro de CAS	81-88-9
Formule chimique	C₂₈H₃₁ClN₂O₃
Masse moléculaire	479,02
λ_{max}	550-553
pka	3.7
Etat	En poudre
Caractéristique chimique	Colorant cationique
Couleur	Rouge à violette
Odeur	Sans odeur
Densité apparente	250 kg/m³
Solubilité dans l'eau	8 à 15 g/L (20 °C)
pH	De 3 à 4

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

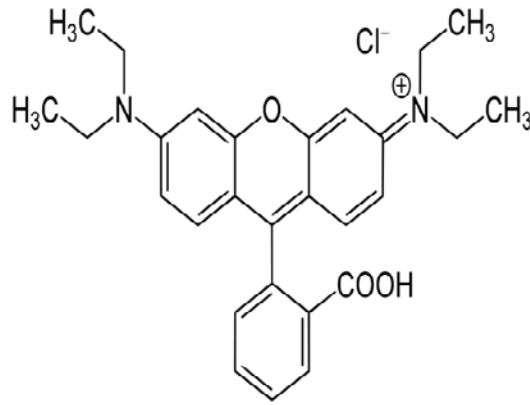
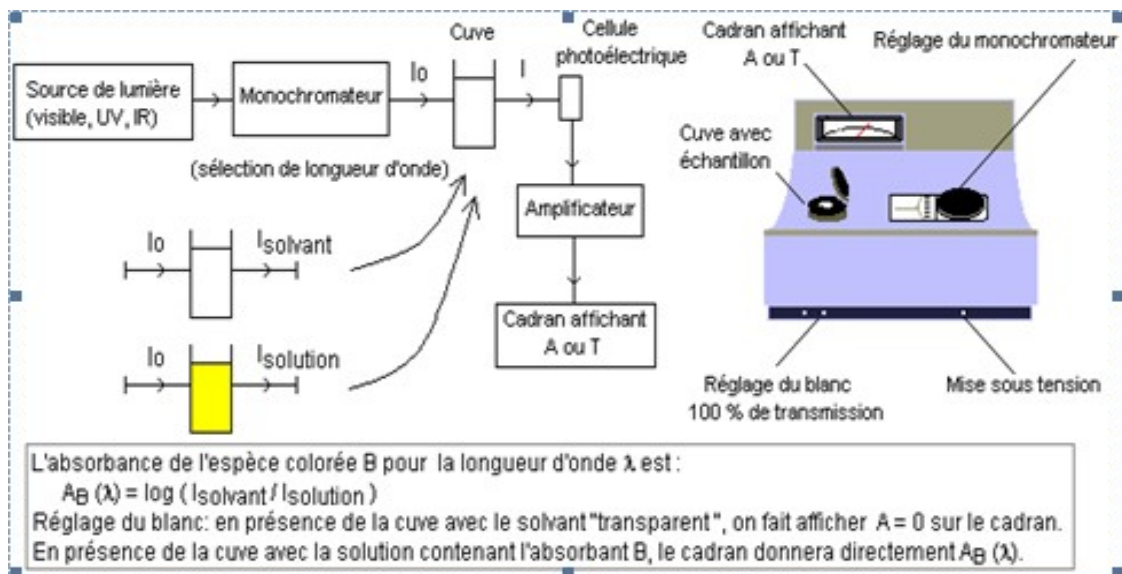


Figure III.6. Structure chimique de la Rhodamine B

III.3.2. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement



monochromatique.

Figure III.7. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Le spectrophotomètre est constitué :

- D'une source lumineuse poly chromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène).

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

- D'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde à partir de la lumière blanche, il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche, la sélection se fait l'aide d'une fente.
- D'une cuve, elle contient soit l'échantillon soit la référence, la longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5cm de trajet optique), elle doit être transparente aux radiations d'étude, elle est soit en verre, en plastique soit en quartz.
- Détecteur ou récepteur physique, il reçoit le flux transporté par la radiation quasi monochromatique issue de la fente de sortie du monochromateur et le transforme en un courant mesurable.
- Un appareil de mesure ou l'enregistreur, il reçoit directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur le courant délivré par le récepteur.

III.3.2.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra-violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

❖ Loi de Beer-Lambert

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

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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon LC \quad (\text{Eq.1})$$

Avec

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident

ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire.

L : Epaisseur de la cuve.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

III.3.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Le spectromètre utilisé est un appareil (SPECORD 210 PLUS UV-Vis). Avant d'établir la courbe d'étalonnage du Rhodamine B par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est de 550 nm.

Pour RhB, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

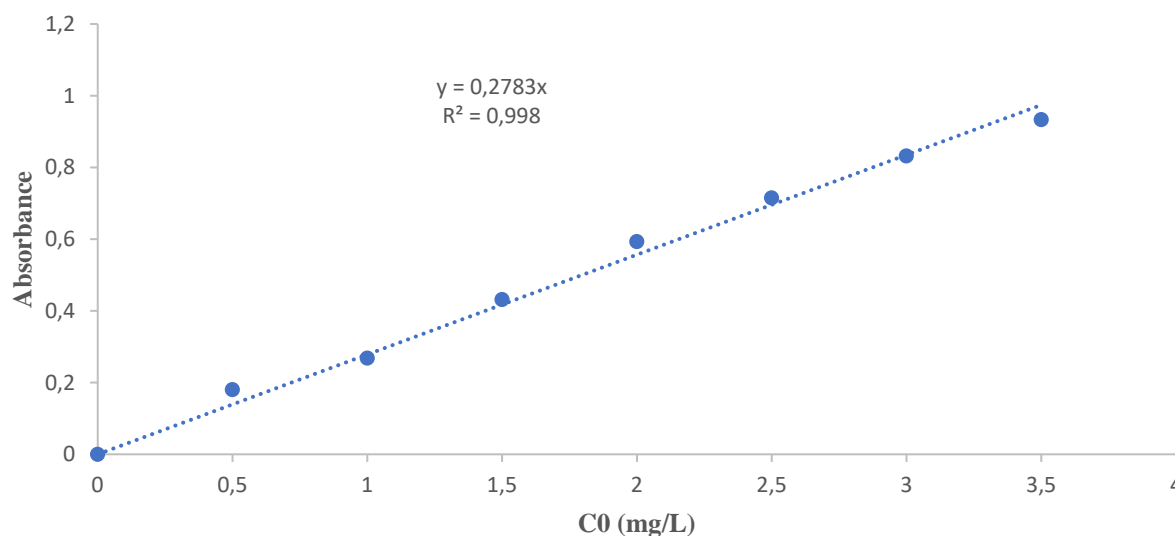


Figure III.8. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0,998 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation, $A = 0,2783C$ pour déterminer la concentration en RhB d'une solution donnée.

III.3.4. Influence des conditions opératoires sur l'adsorption du RhB par le charbon actif magnétique

L'adsorption des polluants organiques sur un adsorbant dépend de divers facteurs comme le temps de contact, la dose, le pH et la température.

Dans notre présent travail, on a étudié l'influence de ces facteurs sur l'adsorption de Rhodamine B par le charbon actif magnétique précédemment préparé. L'étude a été menée en mode discontinu (système batch).

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant(g) est donnée par la relation suivante :

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq.2})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de colorant (mg/L).

C_{eq} : Concentration de colorant à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant (g).

III. 3.4.1. Effet du temps d'équilibre

Parmi les facteurs influençant l'adsorption, nous citons le temps de contact. L'étude de l'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif magnétique en fonction du temps permet de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre de fixation de ce colorant sur le charbon étudié. Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions concernées de concentrations de 50 mg/L et 100 mg/L pour le colorant. Les solutions de ce composé ont été successivement mises en contact avec 0,025 g de charbon utilisé. Les solutions ont été analysées au bout de 30 à 180 minutes pour le colorant.

Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement avec le taux d'élimination en fonction du temps.

$$\text{taux d'élimination}(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure III.9.

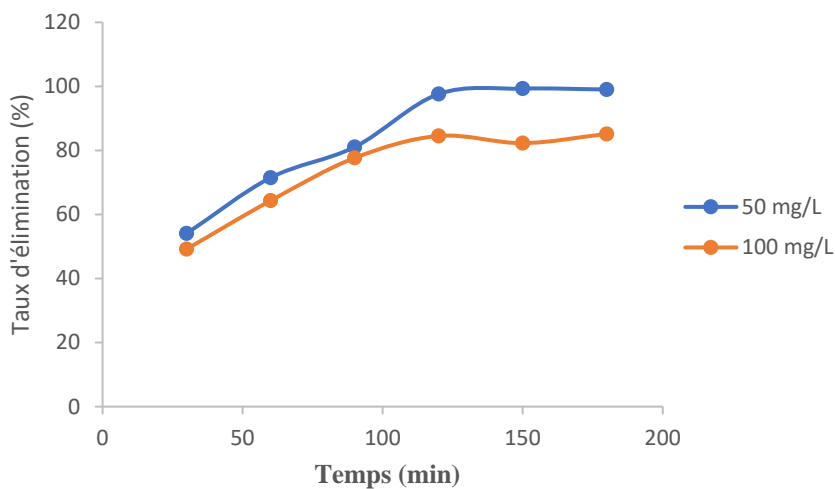


Figure III.9. Taux d'élimination du RhB en fonction du temps.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

La figure III.9 illustre les résultats obtenus pour l'adsorption du Rhodamine B. Cette figure montre que l'équilibre est atteint assez rapidement. On peut voir que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation où il ne change plus, montrant que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre. On remarque que le temps d'équilibre est de 120 min ou le temps de la saturation.

III. 3.4.2. Effet de la dose

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif magnétique, car elle permet de déterminer le degré de l'adsorption et aussi de connaître le coût du charbon actif magnétique par unité de solution traitée. Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur le taux d'élimination du colorant, nous avons suivi les étapes suivantes : 25 mL d'une solution de Rhodamine B de concentration de 50 mg/L et 100 mg/L a été mélangé et agité avec des doses comprises entre 0,4 et 4 g/L de charbon actif magnétique étudié pendant le temps de contact.

L'influence de la dose sur le taux d'élimination du Rhodamine B est illustrée sur la figure III.10.

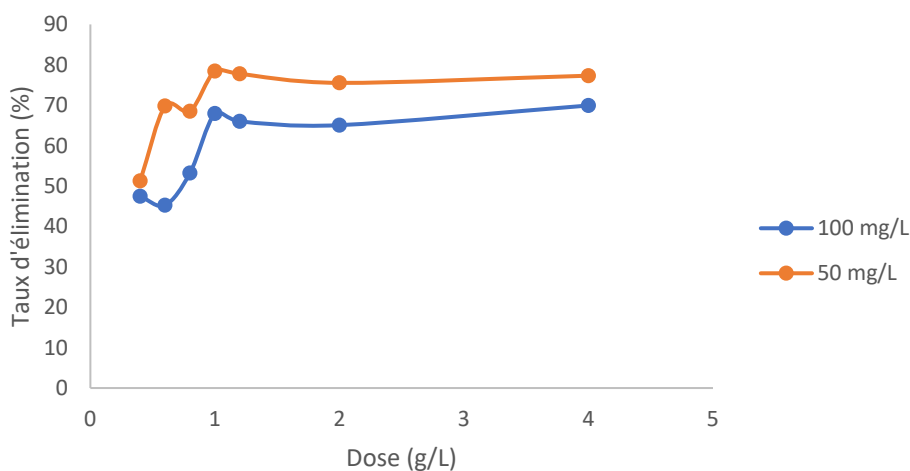


Figure III.10. Taux d'élimination du Rh B en fonction de la dose du charbon actif magnétique.

Nous constatons que la quantité adsorbée augmente au fur et à mesure que la dose augmente. À partir de dose 1g/L, le taux d'élimination demeure pratiquement constant. Cette amélioration peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse. Pour la suite des travaux, nous allons prendre une concentration de 1g/L.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

III. 3.4.3. Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [57,58].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les adsorbants avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négative pour les adsorbants avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [59].

Nous avons étudié cinq valeurs de pH pour l'adsorption du Rhodamine B à des concentrations initiales de 100 mg/L et 150 mg/L. Les résultats d'adsorption de ce composé en fonction du pH sont représentés dans la figure III.11.

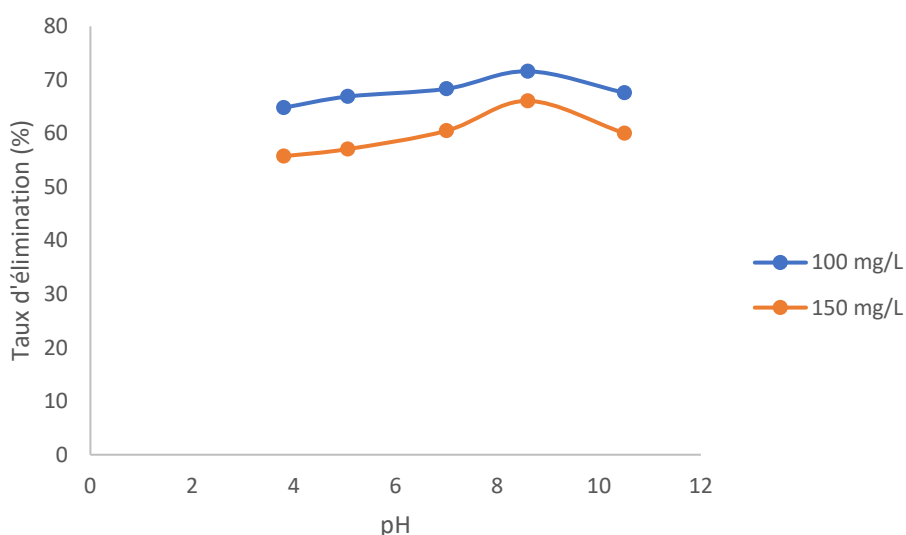


Figure III.11. Taux d'élimination du RhB en fonction du pH.

La figure montre que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation du pH, jusqu'à une valeur de pH optimale. Nous avons trouvé un pH de 8,6. Ceci peut être expliqué par le point de charge zéro. Le pH_{pcz} du charbon actif magnétique a été estimé à 6,3. De ce fait, la surface du charbon se charge positivement à pH < 6,3 et négativement à pH > 6,3. On remarque que le pH de la solution supérieur à la valeur de pH_{pcz} on peut dire qu'il y a attraction, ce qui explique l'augmentation du pourcentage d'élimination.

III. 3.4.4. Effet de la température

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption ont été réalisées [60-62]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du Rhodamine B par l'adsorbant étudié. Des flacons contenant 25 mL de solution des concentrations 100 et 150 mg/l du colorant auxquelles nous avons ajouté la dose trouvée pour le charbon, l'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à différentes températures (298, 308 et 318 °K) pour chaque concentration, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction de la température sont représentés graphiquement sur la figure III.12.

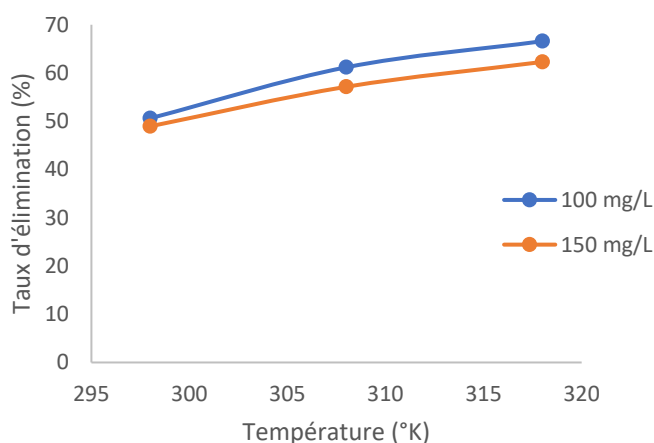


Figure III.12. Effet de la température sur l'adsorption du RhB.

La figure III.12 montre que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la température. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption.

III. 3.4.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, mettent en évidence le chargement 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

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

accompagné d'un effet thermique [63,64] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,\epsilon}}{C_{\epsilon q}} = \frac{(C_0 - C_{\epsilon q})}{C_{\epsilon q}} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

$C_{ad,\epsilon}$: Quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par 1 L de la solution à l'équilibre (mg/L).

$C_{\epsilon q}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.5})$$

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

$$\ln K_d = \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (\text{Eq.6})$$

Où :

ΔH : Enthalpie (KJ/mole).

ΔS : Entropie (KJ/mole)

ΔG : Energie libre (KJ/mole)

R : Constante des gaz parfaits (J/mole.K)

T : Température (K)

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Les résultats sont représentés dans la figure III.13 et résumés dans le tableau III.2.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

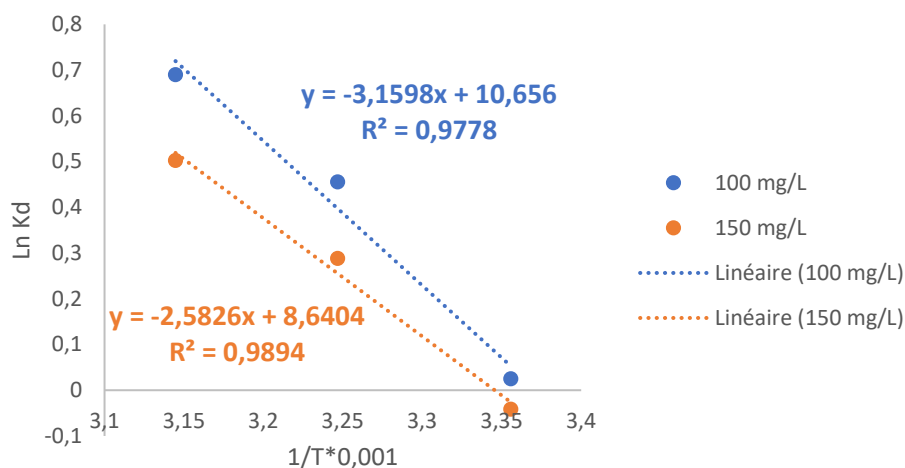


Figure III.13. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) * 0,001$ pour l'adsorption du RhB par le charbon actif magnétique.

Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du RhB.

Type de charbon	Concentration (mg/L)	Equation	ΔG (kJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
			298 °K	308 °K	318 °K		
Charbon actif magnétique	100	$y = -3,1586x + 10,656$ $R^2 = 0,9778$	0,06143	1,1652	1,82367	0,026	88,5339
	150	$y = -2,5826x + 8,6404$ $R^2 = 0,9894$	-0,1038	0,7368	1,32743	0,021	71,8362

D'après ces résultats, on observe que l'adsorption du RhB sur le charbon actif magnétique est spontanée [65,66] et que le processus d'adsorption du RhB sur le charbon actif magnétique est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol [67,68]. Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie sont positives, elles montrent la nature endothermique du processus d'adsorption, avec un système adsorbat-adsorbant beaucoup moins ordonné ($\Delta S > 0$). L'élimination du RhB est de nature physique car les valeurs de la variation de l'enthalpie ΔH° est inférieur à 20 kJ/mol.

III.3.5. Isotherme d'adsorption du RhB

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'optimisation et le design des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. En

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [69,70].

La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (x/m) (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimé en (mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \times V}{m \times 1000} \quad (\text{Eq.7})$$

Où

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

$C_{\text{éq}}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbant (ml).

1000 : coefficient de conversion.

Pour l'isotherme d'adsorption du Rhodamine B, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 50 à 700 mg/L ont été mélangé avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité (x/m) est calculée selon l'équation ci-dessus.

Les résultats d'adsorption du Rhodamine B par l'adsorbant magnétique sont représentés graphiquement sur la figure III.14.

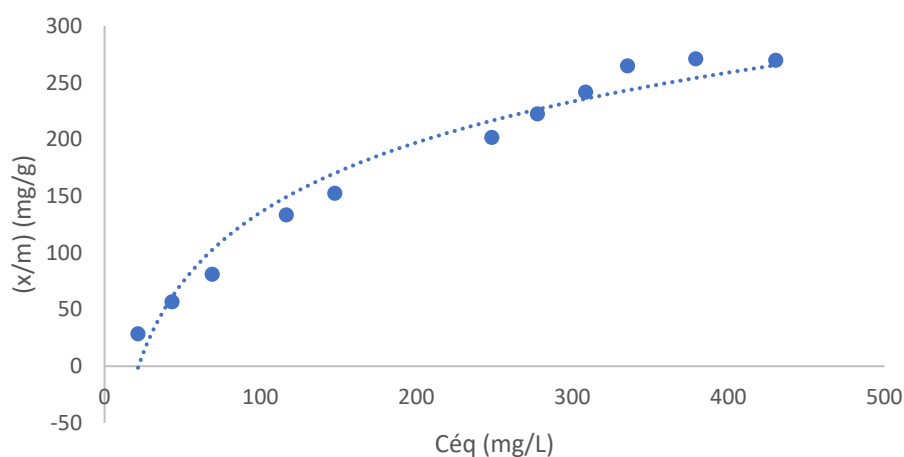


Figure III.14. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif magnétique.

L'isotherme d'adsorption a une allure classique avec un palier correspondant à la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant magnétique vis-à-vis du colorant. En utilisant

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

la classification Giles et al. l'isotherme expérimentale obtenue est de type L(Langmuir), il indique que lorsque la concentration initiale du RhB augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites du charbon actif. Dans ce type d'adsorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Au pH de l'étude (pH 8,6), le charbon actif magnétique est chargé positivement et le Rhodamine B est majoritairement sous sa forme cationique. L'adsorption est expliquée donc par des attractions électrostatiques avec un échange ionique du charbon actif magnétique et le Rhodamine B.

Deux isothermes les plus utilisées ont été choisies pour évaluer les résultats d'équilibre :

L'isotherme de Langmuir qui assume la couverture monocouche adsorbée sur une surface homogène d'adsorbant [7]. Graphiquement, l'isotherme de Langmuir est caractérisée par un plateau. Par conséquent, à l'équilibre, le point de saturation est atteint lorsque l'adsorption ne peut pas se produire. L'adsorption se produit à des sites spécifiques sur la surface homogène de l'adsorbant. Une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, il ne peut y avoir aucune adsorption là. La description mathématique de ce modèle est :

$$\frac{C_{\text{éq}}}{(x/m)} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{\text{éq}} \quad (\text{Eq.8})$$

Où (x/m) (mg/g) est la quantité de colorant adsorbé sur la phase solide à l'équilibre, $C_{\text{éq}}$ (mg /L) la concentration de l'adsorbant dans une solution à l'équilibre, b (mg /g) la capacité d'adsorption correspondant à une couverture complète de la monocouche, et k (L /mg) de la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique pour décrire des systèmes hétérogènes qui suggère que les sites de liaison ne sont pas équivalents et / ou indépendants [7] ce modèle est représenté par la forme suivante :

$$(x/m) = K_F \cdot C_{\text{éq}}^{1/n} \quad (\text{Eq.9})$$

Où K_F et n sont des constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et de l'intensité d'adsorption de l'adsorbant, respectivement.

Les paramètres d'adsorption relatives indiqués dans le tableau III.3, ont été calculés en utilisant les méthodes de régression linéaire. Le coefficient R^2 est calculé comme un indicateur de mise en place avec les données expérimentales sur des modèles proposés. Les paramètres d'adsorption des deux modèles sont représentés graphiquement sur les figures (III.15 et III.16).

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

Tableau III.3. Valeurs des paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour l'élimination du RhB par le charbon actif magnétique.

Paramètres du modèle de Langmuir		
Equation de Langmuir : $y=0,002x+0,69$		
b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
500	0,003	0,977
Paramètres du modèle de Freundlich		
Equation de Freundlich : $y=0,7688x +1,1069$		
n	K_F (mg/g)	R^2
1,3007	3,025	0,9912

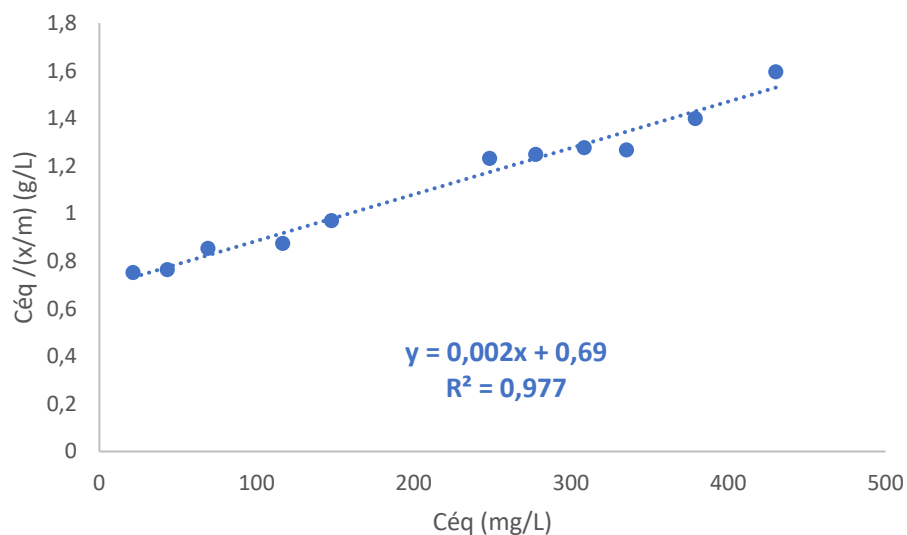


Figure III.15. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rhodamine B.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

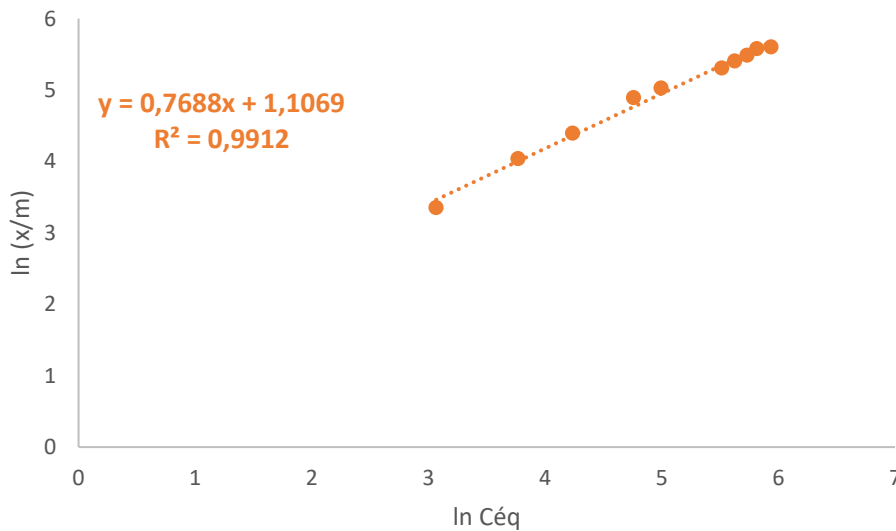


Figure III.16. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B.

D'après les représentations graphique son peut déduire que le modèle de Freundlich a été plus satisfaisant pour la description du processus d'adsorption du substrat sur le support avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,99$. Les constantes de Freundlich, K_F et n indiquent la capacité d'adsorption et de l'intensité d'adsorption, respectivement. Plus la valeur de l'exposant n est élevé, plus sera l'affinité et de l'hétérogénéité des sites d'adsorption. La valeur de l'exposant $1/n$ est inférieure à l'unité, elle est de 0,7688. D'après la classification proposée par Gilles et al, l'isotherme obtenue pour notre adsorbant est de type $L(1/n < 1)$ [71]. La valeur de K_F est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus a valeur de K_F est élevée plus la quantité retenue est importante.

L'équation de la droite obtenue pour le modèle de Langmuir a été plus satisfaisant pour la description du processus d'adsorption du substrat sur le support avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,97$. Ce qui signifie que l'adsorption se produit sur une monocouche de surface homogène sans aucune interaction entre les molécules adsorbées.

III.3.6. Etude cinétique d'adsorption

Il est très important de connaître la vitesse et le mécanisme par lequel le polluant est éliminé par notre adsorbant magnétique. Pour cela, trois modèles de cinétique ont été appliqués afin d'évaluer les paramètres d'adsorption. Les modèles appliqués sont :

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

✚ Le modèle de pseudo-premier-ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \left(\frac{K_1 \cdot t}{2,303}\right) \quad (\text{Eq.10})$$

✚ Le modèle de pseudo-second-ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2}\right) + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.11})$$

✚ Le modèle de la diffusion intra particulaire :

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{Eq.12})$$

Avec :

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

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (min).

K_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg min).

K_{int} : Constante de vitesse diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

C : Renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

Les trois modèles cinétiques sont représentés dans les figures (III.17, III.18 et III.19), ainsi que les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant RhB sur du charbon actif magnétique.

	C_o (mg/L)	100	150
	q_{e(exp)} (mg/g)	64,068	82,734
Pseudo 1^{er} ordre	q_{e(ccal)}(mg/g)	27,369	33,602
	K₁(min⁻¹)	0,0056	0,0071
	R²	0,8631	0,8034
	q_{e(cal)}(mg/g)	64,102	85,47
Pseudo 2^{eme} ordre	K₂(g/mgmin)	0,0079	0,001

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

	R²	0,9776	0,9764
Diffusion intraparticulaire	K_{int}	0,2652	0,2342
	C	31,295	54,267
	R²	0,961	0,9911

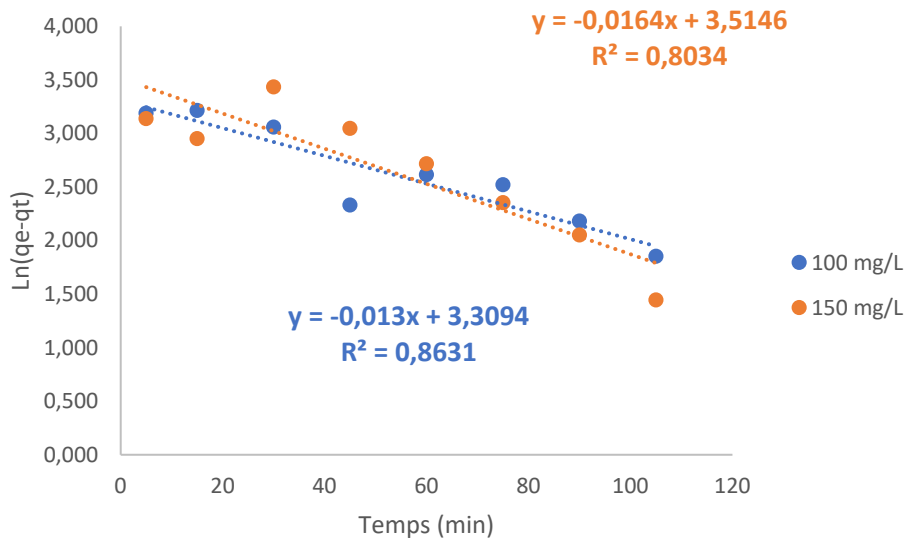


Figure III.17. Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Rhodamine B par le charbon actif magnétique.

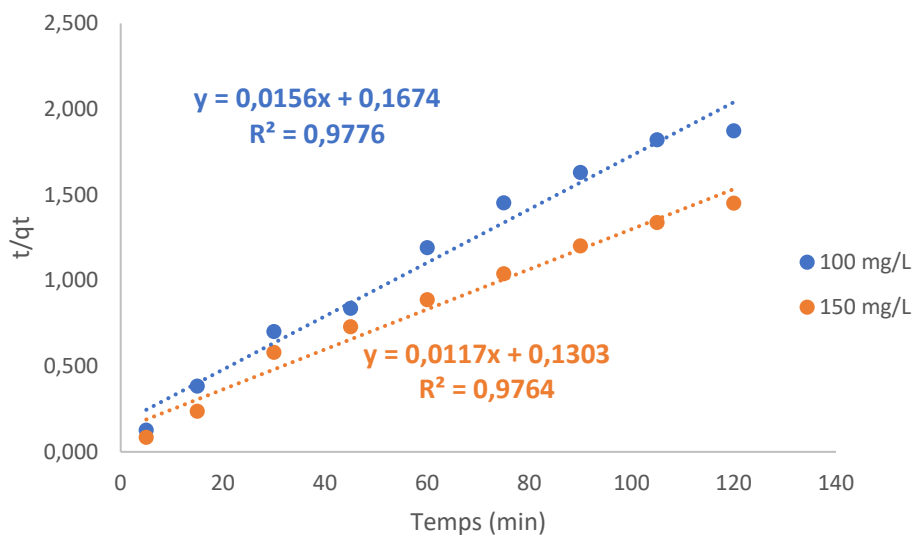


Figure III.18. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du RhB par le charbon actif magnétique.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

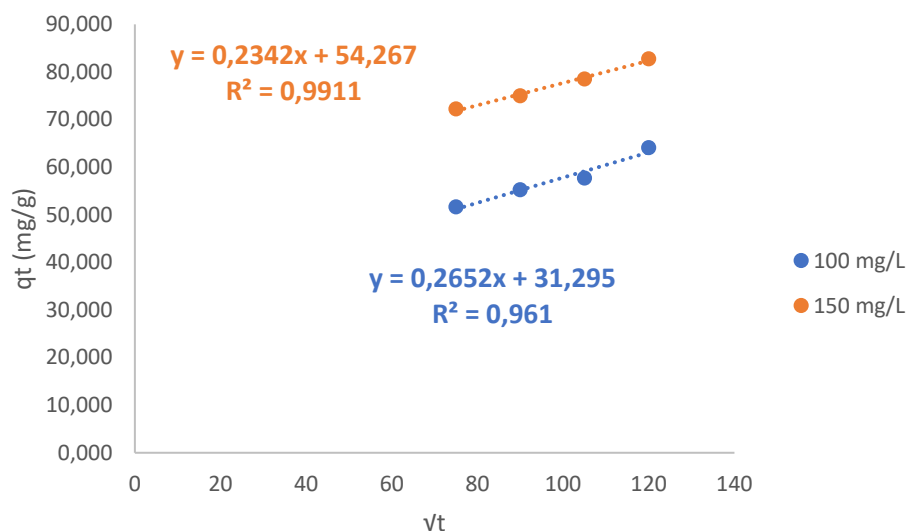


Figure III.19. Courbe de cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du RhB par le charbon actif magnétique.

Les résultats montrent que les valeurs des coefficients de détermination $R^2 > 0,97$ pour le modèle pseudo-seconde pour la régression linéaire. De plus, les valeurs expérimentales de q_e (exp) et les valeurs calculées de q_e (cal) pour le colorant étudié sont très proches l'une de l'autre. D'autre part, les valeurs calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre linéarisé ne correspondent pas à des valeurs expérimentales.

D'après les résultats présentés dans le tableau III.4 et tracés dans la figure III.19, nous pouvons voir qu'il existe une droite avec un bon ajustement (valeurs R^2 plus élevées) qui ne passe par l'origine, ce qui signifie que la diffusion intra particulaire ne contrôle pas le processus d'adsorption conformément aux valeurs de C positives. Les valeurs de C qui donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite sont toutes positives ($C \neq 0$) pour les deux concentrations ce qui implique que le mécanisme de diffusion intra particulaire ne limite pas uniquement le processus global d'adsorption, mais qu'il intervient puisque q_t vs $t^{0,5}$ parcelles ont donné des lignes droites [72].

III.3.6. Effet de la force ionique

Les eaux usées industrielles contiennent souvent des sels qui peuvent avoir un effet considérable sur la capacité d'adsorption de certains polluants organiques et inorganiques. Pour connaître l'effet des sels sur l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif magnétique, des concentrations de 0,1, 0,01, 0,001 M de chlorure de sodium ont été étudiées pour évaluer l'effet de la force ionique de NaCl sur la capacité d'adsorption du RhB par notre

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

adsorbant magnétique. Les résultats sont représentés sur la Figure III.20.

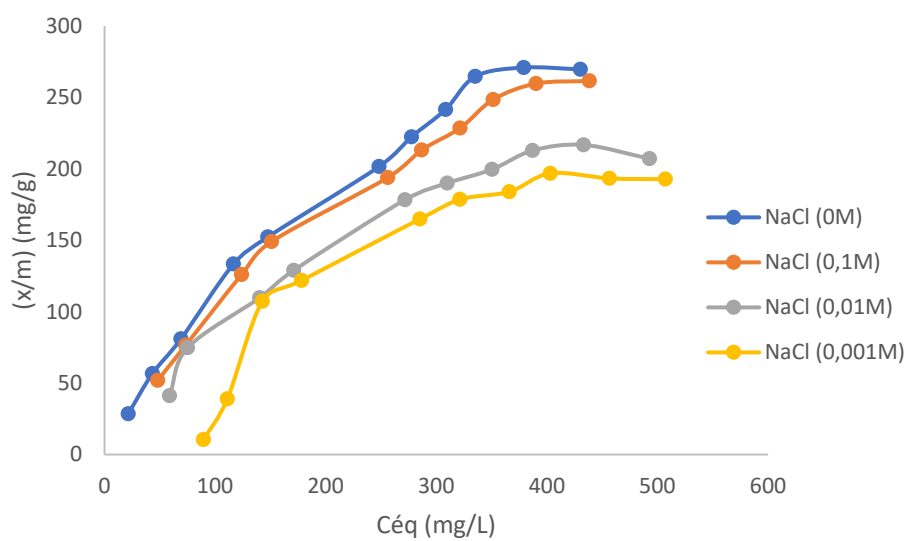


Figure III.20. Effet de la force ionique sur l'adsorption du RhB.

III. Étude de l'adsorption du Rhodamine B par le charbon actif ferromagnétique

Pour le Rhodamine B, on voit que la quantité adsorbée de colorant change en fonction de la concentration de NaCl. En présence de NaCl, elle passe de 294,11 mg/g à 476,19mg/g lorsque la concentration de NaCl passe de 0,001 à 0,1 M. On sait que à pH 8,6, le colorant s'adsorbe surtout par une interaction électrostatique entre le groupe Rhodamine B et la charge négative du charbon actif magnétique qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule du Rhodamine B (interaction entre dipôles permanents).

Conclusion générale

Le présent travail a porté sur la préparation d'un nouveau adsorbant magnétique pour des applications dans la dépollution des eaux. Inspirés de travaux très récents, nous nous sommes proposés de préparer, par la méthode de co-précipitation in situ, un adsorbant à base de nanoparticules d'oxyde de fer combinées avec un charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique à 40%.

La méthode de co-précipitation est facile à mettre en œuvre et nous a permis l'accès à un nouveau matériau ayant des propriétés magnétiques qui peuvent être mises à profit pour leur utilisation comme adsorbant.

La caractérisation par spectroscopie IRTF a montré que le matériau synthétisé contenait à la fois les nanoparticules de d'oxyde de fer (magnétite) et la matrice de départ (charbon actif).

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimique (temps de contact, dose de l'adsorbant, pH et température) sur la capacité d'adsorption du Rhodamine B sur l'adsorbant magnétique a montré que :

- ✚ L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 120 minutes de temps de contact adsorbant-adsorbant.
- ✚ La modification de la surface du charbon actif par ces nanoparticules donne lieu à un adsorbant ayant une capacité d'adsorption élevée cette amélioration présente l'avantage d'avoir des propriétés magnétiques ce qui facilite la séparation de l'adsorbant du milieu et permet donc leur réutilisation après régénération.
- ✚ Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est physique, spontané $\Delta G^\circ < 0$, et endothermique avec un $\Delta H^\circ > 0$.
- ✚ Une modélisation de nos résultats montre que l'étude de l'adsorption du Rhodamine B, par le charbon actif magnétique, suit le modèle du pseudo-second ordre et que l'isotherme d'adsorption est décrit par le modèle Freundlich et de Langmuir.
- ✚ L'étude de l'effet de la force ionique a montré que l'ajout de NaCl influe la capacité d'adsorption de Rhodamine B, car en présence de NaCl, il peut y avoir compétition d'adsorption d'anions et de ce fait l'adsorption de Rhodamine B diminue.

Références bibliographiques

- [1] Sofia F. Soares, Tânia R. Simões, Tito Trindade, Ana L. Daniel-da-Silva. Highly Efficient Removal of Dye from Water Using Magnetic Carrageenan/Silica Hybrid Nano-adsorbents *Water Air Soil Pollut*, 87, 228 (2017).
- [2] Roulia M., A.A. Vassiliadis. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44, (2005).
- [3] Feng Y, Gong J L, Zeng G M, Niu Q Y, Zhang H Y, Niu C G, Deng J H, Yana M, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyl apatite nanoparticles as adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 162 487-494, (2010).
- [4] Nashaat N. Nassar, Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nano adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* 184, 538–546 (2010).
- [5] Hao Y M, Man C, Zhong-Bo H, Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino- functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* (2010).
- [6] Fan L, Chuannan Luo, ZhenL v, Lu F, Qiu H, Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn²⁺ from aqueous solutions, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 88, 574-581 (2011).
- [7] S. BOURAHLA, thèse de doctorat, « Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF », Université Abdel Hamid Ibn Badis-Mostaganem, 2018.
- [8] A. Reffas ; Thèse de doctorat : Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université de Constantine, 2010.
- [9] B. Bestani, Thèse de Doctorat ES Sciences : Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques. 2005.
- [10] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, vol 2, édition OPU 1992. L. Robert, Généralités sur l'adsorption, J2780-2040, (1997).
- [11] Cyril et Gomella, *Traitement des eaux publiques industrielles et privées*, édition Eyrolles Paris, 2^{ème}, 1987.

- [12] M.M. Dubinin and H.F. Stoeckli. Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structure in Carbonaceous Adsorbents, *Journal of Colloids Interface Science*, 75(1), 34-42, (1980).
- [13] K E. Nol, V. gouranis and W.S. Hou. Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis pub, 1992.
- [14] P. Le cloirec et G. Martin. Le Charbon Actif : Le Matériau et son Utilisation dans le Traitement de l'Eau, *Techniques Sciences et Méthodes - l'Eau*, 79(4), 175-182, (1984).
- [15] M.M. Dubinin. Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents, *Charact. Porous Solids, Proc. Symp.* 1978, 1-11, (1979).
- [16] W.P. Gates, J.S. Anderson, M.D. Raen, G.J. Churchman. *Applied Clay Science*. 20 (4-5) pp.189-197(2002).
- [17] Bate, G.; E.D. Wohlfarth (Ed), *Ferromagnetic materials, Recording Materials*, vol 2, North Holland, Amsterdam, 381, (1980).
- [18] Tan K B, Vakili M, Horri B A, Poh P E, Abdullah A Z, Salamatinia B, Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 150, 229-242, (2015).
- [19] Halouane F, Oz Y, Meziane D, Barras A, Juraszek J, Singh SK, Kurungot S, Shaw PK, Sanyal R, Boukherroub R, Sanyal A, Szunerits S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 7, 1-14(2017).
- [20] Bala, T., et al., A facile liquid foam-based synthesis of nickel nanoparticles and their subsequent conversion to Ni-core Ag-shell particles: structural characterization and investigation of magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 5, (2004).
- [21] Baia, Z., et al., Methane decomposition over Ni-loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon. *Journal of Hydrogen Energy* 32 32 – 37, 6, (2007).
- [22] Zhang Y, Andersson S, Muhammed M. Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*; 6: 325-337, (1995).
- [23] R. Massart and V. Cabuil, "Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium—Yield and particle-size control," *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, vol.84, no.7-8, pp.967-973, (1987).

- [24] Vayssières, L.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J.P. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nano metric oxide particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 205, 205,1998.
- [25] Jolivet, J.P.; Tronc, E. J. Interfacial electron transfer in colloidal spin eliron oxide. Conversion of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ in aqueous medium. *Colloid Interface Sci.*, 125, 688, (1998).
- [26] R. D. Ambashta, M. Sillanp, Water purification using magnetic assistance: A review, *Journal of Hazardous Materials*,180, 38, (2010).
- [27] H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Iravani, Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of C^{S^+} and Sr^{2+} fromaqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Comptes Rendus Chimie*, 17, (2014).
- [28] Z. Orolinova, Mockovciakova, J. Skvarla, Sorption of cadmium (II) from aqueous solution by magnetic clay composite, *Desalination and Water Treatment*, 24, 284, (2010).
- [29] D. Mohan, A. Sarswat, V. K. Singh, M. Alexandre-Franco, C. U. Pittman Jr, Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 172, 1111, (2011).
- [30] B. Kakavandi, R. K. Rezaei, S. Nasser, A. Ameri, A. Esrafiy, Synthesis and properties of Fe_3O_4 -activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Iranian Journal of Environmental Health Science &Engineering*, 10, 19.(2013).
- [31] N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri ConstantineAlgérie,2009.
- [32] Capon M, Caorilleu V, Valette C, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, culture et technique, (21).1999.
- [33] D. Chebli, *Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie,2012.
- [34] E. Guechi, *Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie, 2013.

- [35] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif-Algérie,2014.
- [36] Chowdhury AK, Sarkar AD, Bandyopadhyay A. Ricehuskash as a low-cost adsorbent for the removal of Methylene Blue and Congo Red in aqueous phases. *CLEAN Soil Air Water* ;37 :581-591, (2009).
- [37] Bauafia S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS – EST, P, 75-101 :12, (2010).
- [38] A. Benaissa, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Magister. 2012.
- [39] Cenencs J, Schoonheydt R A,. Visible spectroscopy of méthylènebleue on hectorite, lapanitb, and barasym in aqueous suspension. *Clays and clay Minerals*, 36, 214-224: 23. (1980).
- [40] L.-M. Sun, F. Meunier, G. Baron, Tech. Ing. Prod. Médicam. Base documentaire : TIB610DUO. 2005.
- [41] R.T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley& Sons, 2003.
- [42] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Tech. Ing. Anal. Surf. Matér. base documentaire : TIB383DUO. 2003.
- [43] A. Manceau, M.A. Marcus, N. Tamura. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. (2002).
- [44] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem et M. Mbonimpa. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement*. Volume 7, Num 2, Université du Québec, 2006.
- [45] R. Ubago-Perez, F.Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla, "Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones " *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.92, pp. 64-70, (2006).

- [46] P. H. Jacobs, T. D. Waite. The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, vol.54, p. 313-324, (2004).
- [47] W.J. Weber. Evolution of a Technology, *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917, (1984).
- [48] D. M. Ruthven. Principles of adsorption and adsorption process, JohnWiley. &Sons, New-York, 1984.
- [49] F. Çeçen, Ö. Aktaş. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, 388 pages, ISBN: 978-3-527-32471-2, Wiley-VCH, 2011.
- [50] A. Bénard. Le plomb et le chrome dans les ciments : Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p, 2003.
- [51] C. Blanchard, « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués » ; Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p, 2000.
- [52] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamedBougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [53] Nabila boualla et ahmed benziane, « Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » *Afrique science* 07(2) ,56 – 73, (2011).
- [54] Luiz C.A. Oliveira, Rachel. V.R.A. Rios, Jose´ D. Fabris, V. Garg, Karim Sapag, Rochel M. Lagoa. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* 40,2177–2183, (2002).
- [55] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments*, 75, 143–149. (2007).
- [56] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).
- [57] J. Dai, W. Shuning, Y. Xiaoyin. Computerized support systems for emergency decision making. *Annals of Operations Research*, Springer, Volume 51, p. 313–325, (1994).

- [58] H. Hinderso, S. Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, and N. Indraswati. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, vol. 46, p. 788-791, (2001).
- [59] M. Teker, O. Saltabas, and M. Imamoglu. Adsorption of Cobalt by Activated Carbon From the RiceHulls, *Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 32, 2077, (1997).
- [60] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coco nut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, p. 337–346, (2008).
- [61] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, p. 152–156, (2008).
- [62] Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on bag gase, *Applied ecology and environmental research*, vol. 2, n° 2, p. 35-43, (2004).
- [63] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calorim*, vol. 71, p. 751–759, (2003).
- [64] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Separ. Purif. Technol.*, vol. 53, p. 97-110, (2007).
- [65] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering*, vol. 2, p. 220-229, (2014).
- [66] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, p. 200–207, (2011).
- [67] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congored dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, p. 1628-1633, (2010).
- [68] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of tow cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.*, vol. 42, p. 41-49, (2013).

- [69] Ming-qin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*,170,332–339, (2009).
- [70] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 44,1489-1497, (2010).
- [71] C.H. Giles, M. Mc Evant, S.W. Nakhawas and D.J. Smith. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids *J. Chem. Soc.*, vol. 786, p. 3973- 3990, (1960).
- [72] S. Sawasdee, S. Suwanputa, C. Seesaiya, S. Sritotesporn, N. Tosri, N. Sawangsup, R. Pumpikun, P. Watcharabundit. Application of agricultural waste activated carbon prepared from sugar canel eaves for methyl orange removal in aqueous solution. *Food and Applied Bioscience Journal*, 8, 1–18, (2020).