

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 :

SOUHILA DELLALI

THEME :

***Élaboration et application d'un nouveau matériau
pour le traitement des eaux usées***

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

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

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.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à la directrice de ce mémoire, mon encadrante Madame Sarra BOURAHLA, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je désire aussi remercier les professeurs de l'université de ABDELHAMID IBN BADIS, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les membres des jurys, le président Professeur Ahmed BELHAKEM et l'examinatrice Madame Fatiha ABDEDDAIM qui ont pris le temps de lire et d'évaluer mon sujet.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), (Enseignants, Chercheurs, Ingénieurs) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe et pour leur soutien inestimable.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma mère Louiza, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.

À mon père Noureddine, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

À ma petite sœur Fatima Zohra et mon frère Farouk pour leurs encouragements.

À mon grand père et ma grande mère pour leurs prières.

À tous les membres de ma famille qui m'ont donné l'amour et de la vivacité.

À mes meilleurs amies Shahinaz et Imene, en souvenir de nos éclats de rire, des bons moments et de tout ce qu'on a vécu ensemble.

À mes chères amies Souad, Soumia et Aziza qui ont partagé avec moi une expérience inoubliable.

À mes collègues de promotion de 2^{eme} année master chimie appliquée promotion 2021-2022.

Souhila

Résumé

L'objectif de cette étude était d'élaborer un adsorbant de remplacement (bon marché) pour l'adsorption des colorants textiles. Notre adsorbant a été caractérisé par mesures du point de charge nulle (pH_{pzc}) et analyse par spectroscopie IRTF. Une série d'expériences a été réalisée afin d'étudier l'influence de temps de contact, de pH, de la dose et de la température sur la capacité d'adsorption ainsi que la cinétique. Le taux d'élimination du colorant est très peu influencé par les variations de pH. L'étude des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'adsorption de Rhodamine B sur l'adsorbant est spontanée et endothermique. L'isotherme d'adsorption est de type L, les modélisations de Langmuir et de Freundlich présentent des coefficients de corrélation $R^2 > 0,975$. D'autre part, L'ensemble des résultats obtenus montre que les cinétiques d'adsorption étudiées sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de pseudo-second ordre. L'effet de la force ionique n'a pas un effet sur l'adsorption du Rhodamine B car la capacité d'adsorption ne change pas avec la variation de la concentration du sel.

Mots clés : Adsorption, Rhodamine B, Marc de raisin, Charbon actif.

Abstract

The objective of this study was to develop an alternative (cheap) adsorbent for the adsorption of textile dyes. Our adsorbent has been characterized by measurements of the point of zero charge (pH_{pzc}) and analysis by IRTF spectroscopy. A series of experiments was carried out in order to study the influence of contact time, pH, dose and temperature on the adsorption capacity as well as the kinetics. The rate of dye removal is very little influenced by variations in pH. The study of the thermodynamic parameters showed that the process of adsorption of Rhodamine B on the adsorbents is spontaneous and endothermic. The isotherm of adsorption is of type L, the Langmuir and Freundlich models present correlation coefficients $R^2 > 0.975$. On the other hand, all the results obtained show that the adsorption kinetics studied are satisfactorily described by the pseudo-second order model. The effect of ionic strength does not have an effect on the adsorption of Rhodamine B because the adsorption capacity does not change with the variation of the salt concentration.

Keywords: Adsorption, Rhodamine B, Grape Marc, Activated carbon.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير مادة مدمصة بديلة (رخيصة) لادمصاص الأصباغ النسيجية. تتميز مادة لادمصاص الخاصة بنا بقياسات نقطة الصفر الشحنة (pH_{pzc}) والتحليل بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء IRTF. تم إجراء سلسلة من التجارب لدراسة تأثير وقت التلامس ودرجة الحموضة والجرعة ودرجة الحرارة على قدرة الادمصاص وكذلك الخواص الحركية. يتأثر معدل إزالة الصبغة قليلاً بالتغيرات في درجة الحموضة. أظهرت دراسة البارامترات الديناميكية الحرارية أن عملية ادمصاص رودامين ب على المادة المدمصة هي عملية تلقائية وممتصة للحرارة. ايزوثرم الادمصاص من النوع L، نموذج "Langmuir" و "Freundlich" لهما معاملات ارتباط $R^2 > 0.975$. من ناحية أخرى، أظهرت جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية الادمصاص المدروسة موصوفة بشكل مرض من خلال نموذج الرتبة الثانية الزائفة. لا يؤثر تأثير القوة الأيونية على ادمصاص رودامين ب لأن قدرة الادمصاص لا تتغير مع تغير تركيز الملح.

: الادمصاص، رودامين ب، العنب مارك، الكربون المنشط. الكلمات الرئيسية

Liste des tableaux

Tableau I.1. Répartition des pores d'un adsorbant.....	5
Tableau I.2. Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	6
Tableau III.1. Quelques caractéristiques de la Rhodamine B.....	25
Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du RhB.....	35
Tableau III.3. Valeurs des paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour l'élimination du RhB par le charbon actif.....	38
Tableau III.4. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant RhB sur du charbon actif...	41

Liste des figures

Figure I.1. Différentes formes du charbon actif.....	5
Figure I.2. Squelette anthraquinonique.....	8
Figure I.3. Squelette azoïque.....	8
Figure I.4. Squelette indigoïde.....	9
Figure I.5. Squelette de nitrosés.....	9
Figure II.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	14
Figure II.2. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.....	14
Figure II.3. Classification des isothermes selon Brunauer <i>et al</i>	16
Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.....	20
FigureIII.2. Moule à pastiller.....	22
FigureIII.3. La pastilleuse.....	22
Figure III.4. Spectres IRTF du Marc de raisin activé chimiquement par H ₃ PO ₄ à 40%.....	23
Figure III.5. Points de charge nulle pour le charbon actif.....	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.....	30
Figure III.10. Taux d'élimination du RhB en fonction de la dose du charbon actif.....	31
FigureIII.11. Taux d'élimination du RhB en fonction du pH.....	32

LISTE DES FIGURES

Figure III.12. Effet de la température sur l'adsorption du RhB.....	33
Figure III.13. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) * 0,001$ pour l'adsorption du RhB par le charbon actif à base de Marc de raisin.....	34
Figure III.14. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif à base de Marc de raisin.....	37
Figure III.15. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rhodamine B.....	39
Figure III.16. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B.....	39
Figure III.17. Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Rhodamine B par le charbon actif.....	42
Figure III.18. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du RhB par le charbon actif.....	42
Figure III.19. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du RhB par le charbon actif.....	43
Figure III.20. Effet de la force ionique sur l'adsorption du RhB.....	44

Table de matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Charbon actif.....	3
I.1.1 Procédés de fabrication du charbon actif.....	3
I.1.1.1 Carbonisation.....	3
I.1.1.2 Activation	4
I.1.2. Différentes formes du charbon actif	4
I.1.2.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	4
I.1.2.2. Charbon actif en granulé (CAG).....	4
I.1.3. Structure poreuse d'un charbon actif.....	5
I.1.4 Utilisation du charbon actif	6
I.2. Les colorants textiles.....	6
I.2.1. Généralités sur les colorants.....	6
I.2.2 Nature des colorants	7
I.2.2.1 Colorants naturels	7
I.2.2.2 Colorants synthétique.....	7
I.2.3. Classification	7
I.2.3.1. Classification chimique	7
I.2.3.2. Classification tinctoriale.....	9
I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau.....	9

TABLE DES MATIÈRES

I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau.....	10
I.2.4. Utilisation	10
I.2.5. Toxicité et impact environnemental	11
I.2.5.1. Toxicité sur la santé humaine.....	11
I.2.5.2. Toxicité des milieux aquatique par les rejets industriels.....	11

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

II.1. Définition	13
II.2. Types d'adsorption.....	13
II.2.1. Adsorption physique.....	13
II.2.2. Adsorption chimique.....	13
II.3. Mécanisme d'adsorption	14
II.4. Paramètre influençant l'adsorption.....	15
II.4.1. Nature de l'adsorbant.....	15
II.4.2. Nature de l'adsorbat	15
II.4.3. La température.....	15
II.4.4. La concentration	15
II.4.5. Porosité.....	15
II.5. Isotherme d'adsorption.....	15
II.6. Charbon actif et adsorption.....	17

Chapitre III : Etude de phénomène d'adsorption du RhB

III.1. Introduction	19
III.2. Origine du matériau brut	19
III.3. Préparation de l'adsorbant (charbon actif)	19

TABLE DES MATIÈRES

III.4. Caractérisation du charbon actif	21
III.4.1. Méthode d'analyse par spectroscopie IRTR.....	21
III.4.1.1. Appareillage	21
III.4.1.2. Spectroscopie IRTF (transmission/ absorption)	21
III.4.1.3. Préparation de l'échantillon	22
III.4.1.4. Interprétation du spectre IRTF du charbon actif.....	23
III.4.2. PH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz}).....	24
III.5. Substance étudiée.....	25
III.6. Dosage par spectrophotométrie.....	26
III.6.1. Loi d'absorption	27
III.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	28
III.8. Etude d'adsorption du RhB	28
III.8.1. Effet du temps d'équilibre	29
III.8.2. Effet de la dose de l'adsorbant.....	30
III.8.3. Effet du pH	31
III.8.4. Etude de l'influence de la température	32
III.8.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	33
III.9. Isotherme d'adsorption	36
III.10. Etude cinétique d'adsorption	40
III.11. Effet de la force ionique	44
Conclusion générale.....	46
Références bibliographiques.....	48

Introduction générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants, ...) ou agricole (pesticides, engrais, ...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les colorants sont parmi les polluants organiques qui se manifestent en grande quantité dans les rejets industriels. Ils sont difficiles à traiter car les colorants ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradable.

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

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation, la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

L'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants et elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif, très efficace pour le traitement des eaux colorées. Ce matériau, bien qu'il soit assez performant en qualité d'adsorbant et assez couteux. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche, dans la fabrication des charbons actifs à partir de dérivés, qui ne sont pas classiques comme les déchets. La valorisation des déchets végétaux est un grand défi et est recommandé pour un développement

industriel durable, ces applications environnementales des matériaux carbonés comme précurseurs, pour la production du charbon actif sont très intéressantes du point de vue économique. Ce qui a pour effet de protéger la nature, d'économiser les ressources naturelles et surtout de réduire le prix de revient du procédé d'adsorption en utilisant ce type de matériau.

L'objectif de notre étude a pour but d'élaborer un charbon actif à partir d'un déchet végétal qui est le Marc de raisin afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. L'étude a porté sur l'élimination d'un polluant organique cationique (Rhodamine B) en solution aqueuse par adsorption.

Pour réaliser cette objective, notre travail est organisé sous forme de trois chapitres, qui se présentent comme suit :

- Le premier chapitre est consacré pour une étude bibliographique sur les adsorbants à savoir le charbon actif et l'adsorbat étudié, les colorants.
- Le deuxième chapitre décrit des généralités sur le phénomène d'adsorption.
- Le dernier chapitre présente l'étude de l'isotherme d'adsorption de Rhodamine B sur le charbon actif à base de Marc de raisin.

Ce travail se termine par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus dans cette étude.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Charbon actif

Le charbon actif est constitué d'un matériau contenant un fort pourcentage de carbone. Ces matériaux peuvent être d'origine animale, minérale ou végétale (bois, charbon, noix de coco, etc.) [1], qui sont transformées par des processus de carbonisation et/ou activation.

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les colorants textiles, les hydrocarbures, les pesticides et même certains métaux lourds [2].

Le charbon actif est un adsorbant doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface [3].

I.1.1 Procédés de fabrication du charbon actif

I.1.1.1 Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées elle consiste à éliminer les matières volatiles par voie thermique. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 500 et 700°C et sous un courant continu d'un 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⁻¹) et qui n'ont donc pas une grande capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [1].

I.1.1.2 Activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [4]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

L'activation physique permet d'augmenter sa surface spécifique faible (de 5 à 6 m²/g initialement à 600-2000 m²/g). C'est une oxydation, à température élevée (800-1000°C), pendant 24 à 72 heures, en présence de vapeur d'eau, de CO₂ ou d'oxygène.

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 [1].

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement.

I.1.2. Différentes formes du charbon actif

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

I.1.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption [5]. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques [6].

I.1.2.2. Charbon actif en granulé (CAG)

Ce type de charbon présente une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. 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 [7]. 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). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.



Figure I.1. Différentes formes du charbon actif [5].

I.1.3. Structure poreuse d'un charbon actif

La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, dont il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm.
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Tableau I.1. Répartition des pores d'un adsorbant [8].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

I.1.4 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 charriées 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. [9]

I.2. Les colorants textiles

I.2.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour donner la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [10,11].

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 qui est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

Tableau I.2. Principaux groupements chromophores et auxochromes [12].

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

I.2.2 Nature des colorants

Les Colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation [13].

I.2.2.1 Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve.

I.2.2.2 Colorants synthétique

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

I.2.3. Classification

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...). Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [13].

I.2.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

a. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le

chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [14].

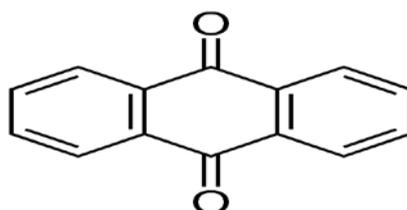


Figure I.2. Squelette anthraquinonique.

b. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté qui s'avère être stable comme colorants de textile [15]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [16].

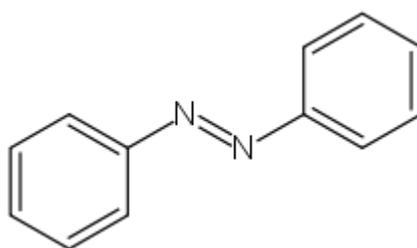


Figure I.3. Squelette azoïque.

c. Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [17,18].

d. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [19].

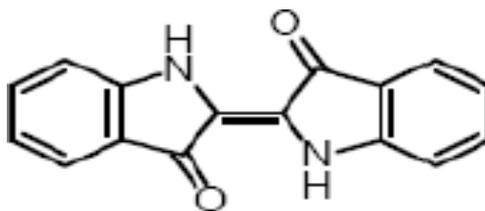


Figure I.4. Squelette indigoïde.

e. Colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20,21].

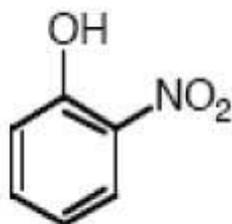


Figure I.5. Squelette de nitrosés.

I.2.3.2. Classification tinctoriale

I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau

➤ Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [20,22].

➤ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques (cationiques) sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très

différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes. Ces colorants sont utilisés pour teindre de la soie, laine et le coton en milieu légèrement neutre ou basique [20,15].

➤ Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [23].

➤ Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [22,24].

I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [17].

I.2.4. Utilisation

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [13] :

- ❖ Textiles: 60%
- ❖ Papiers: 10%

- ❖ Matières plastiques: 10%
- ❖ Cuirs et fourrures: 3%

I.2.5. Toxicité et impact environnemental

I.2.5.1. Toxicité sur la santé humaine

L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [25]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que la toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes.

Selon l'agence de protection de l'environnement (EPA) [26], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

I.2.5.2. Toxicité des milieux aquatique par les rejets industriels

Il est estimé que 10 à 15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [27]. Le déversement direct de ces effluents chargés en colorants dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielles, la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques. La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Définition

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide dû à la fixation de certains corps dissous sur les solides. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption.

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans le traitement des gaz et des eaux, la récupération des produits organiques et les constituants coûteux mais aussi pour la séparation des mélanges ainsi que dans l'industrie textile et séchage des gaz [28].

II.2. Types d'adsorption

Les forces d'adsorption conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type « van der Waals », lesquelles 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, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à une faible énergie qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol.

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible [28].

II.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou encore adsorption activée) résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a formation de liaisons de 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 [29]. Ce type d'adsorption

met en jeu des énergies supérieures à celles de la physisorption, entre 50 et 200 kcal/mole [30]. 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.

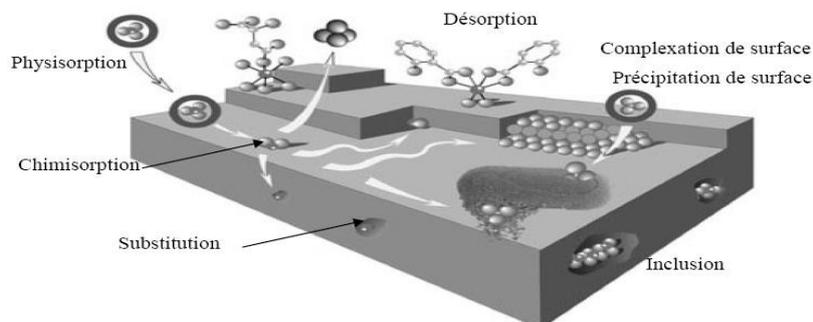


Figure II.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [31].

II.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

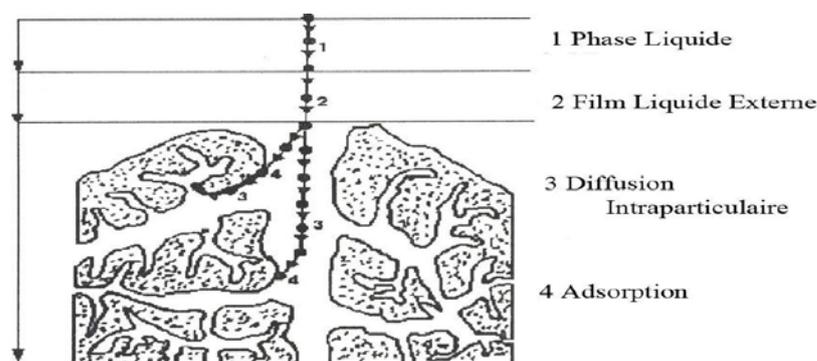


Figure II.2. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un adsorbant poreux [32].

L'adsorption d'un soluté sur la surface de l'adsorbant se déroule comme suit :

1. Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
2. Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
3. Diffusion dans les micropores ; cette étape est la plus lente et déterminante.

4. Au niveau de la surface de l'adsorbant, les centres actifs du matériau rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute – solvant et d'établir une association substance dissoute – substrat solide [33].

II.4. Paramètre influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.4.1. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée.

II.4.2. Nature de l'adsorbat

Suivant la polarité de l'adsorbants et l'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne) [13].

II.4.3. La température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [34].

II.4.4. La concentration

Plus la concentration du substrat est élevé plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante.

II.4.5. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [35].

II.5. Isotherme d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ». La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure ci-dessous.

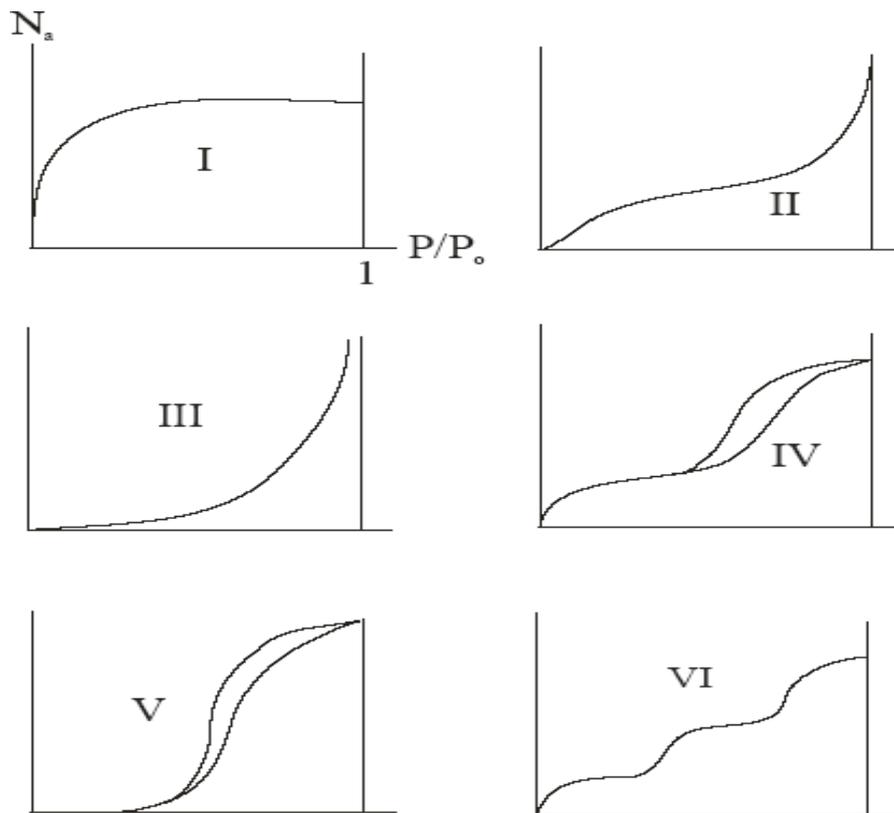


Figure II.3. Classification des isothermes selon Brunauer *et al.*

❖ ***Isotherme de type I***

Typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique du modèle de Langmuir, avec une faible surface externe du solide.

❖ ***Isotherme de type II***

Correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

❖ *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 [36].

❖ *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.

II.6. Charbon actif et adsorption

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [37,38,39] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [40,41], les phénols [42,43,44], les hydrocarbures chlorés [45] ...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile. Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

Gaspard et al. [46] ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de la racine de vétiver par voie chimique ont utilisé H_3PO_4 comme agent activant. Le but était de déterminer les principales caractéristiques de charbon préparé à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373.9 g/mole) s'adsorbe mieux que le phénol (94.1 g/mole) sur les mésopores où les micropores larges

de CA et les groupements acides tels que le groupement carboxylique favorisent l'adsorption de BM et les groupements basiques favorisent l'adsorption du phénol [1].

Dawood et Sen [47] ont étudié l'élimination de rouge gongo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température du système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Chapitre III : Etude de phénomène d'adsorption du RhB

III.1. Introduction

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal qui est le marc de raisin, pour produire un charbon actif à partir de précurseur renouvelable et moins coûteux afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Ce chapitre décrit le protocole expérimental de la préparation du charbon actif, sa caractérisation et l'application à l'adsorption d'un colorant (Rhodamine B).

III.2. Origine du matériau brut

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.3. Préparation de l'adsorbant (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 250 µm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'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 <250 µm. Finalement, le charbon actif sera 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.

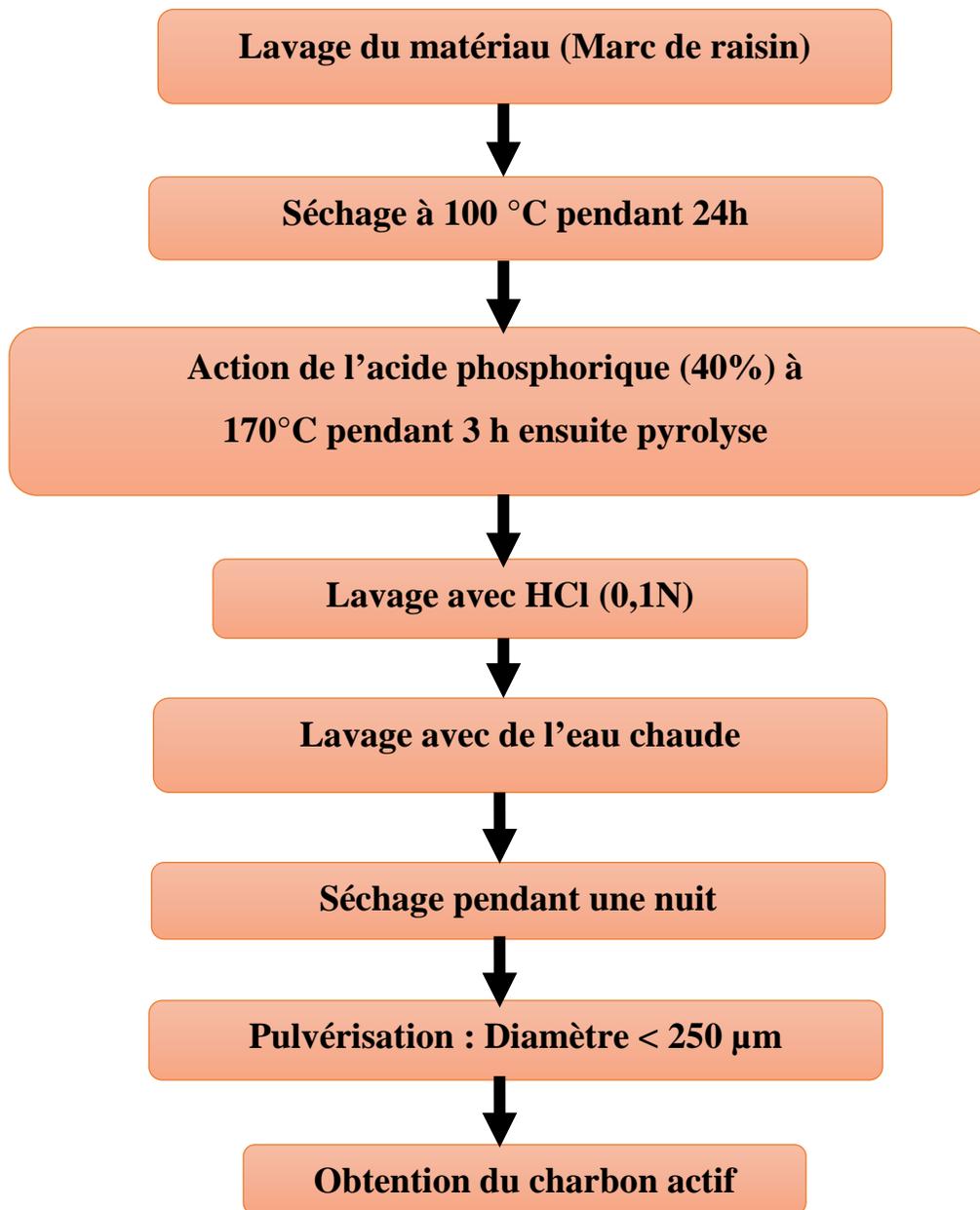


Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

III.4. Caractérisation du charbon actif

III.4.1. Méthode d'analyse 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 [48]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant.

III.4.1.1. 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 SHIMADZU IRPrestige-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.4.1.2. 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.

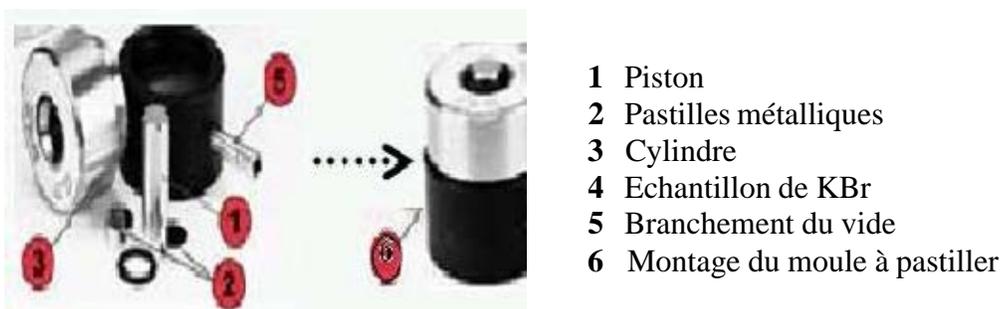
Le passeur d'échantillons permet d'enregistrer successivement 15 spectres dans les mêmes conditions. Pour plus d'efficacité et pour tenir compte des petites variations atmosphériques qui

pourraient survenir dans la chambre, le spectre de référence est mesuré avant chaque spectre de l'échantillon.

III.4.1.3. 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.



FigureIII.2. Moule à pastiller.

Le moule à pastiller est soumis à une pression allant de 10000 à15000 psi dans une presse manuelle pour former un disque transparent de 0.5 à1.5 mm de diamètre (micro disque).



FigureIII.3. La pastilleuse.

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

III.4.1.4. Interprétation du spectre IRTF du charbon actif

Sur la figure III.4 nous représentons le spectre IRTF du charbon de Marc de raisin activée avec l'acide phosphorique à 40% suivi d'une pyrolyse pendant 1h à une température 650°C. Le spectre IRTF montre :

1. La large bande d'absorption comprise entre 3600–3200 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.

2. La bande 2888 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation symétrique du groupe méthyle d'un alcane.

3. Une bande de moyenne intensité à 1568 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation C=C d'un cycle aromatique.

4. Les bandes de transmission observées entre 1350 et 900 cm^{-1} sont dues aux groupements phosphates.

5. Les bandes multiples situées entre 1270 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 [1].

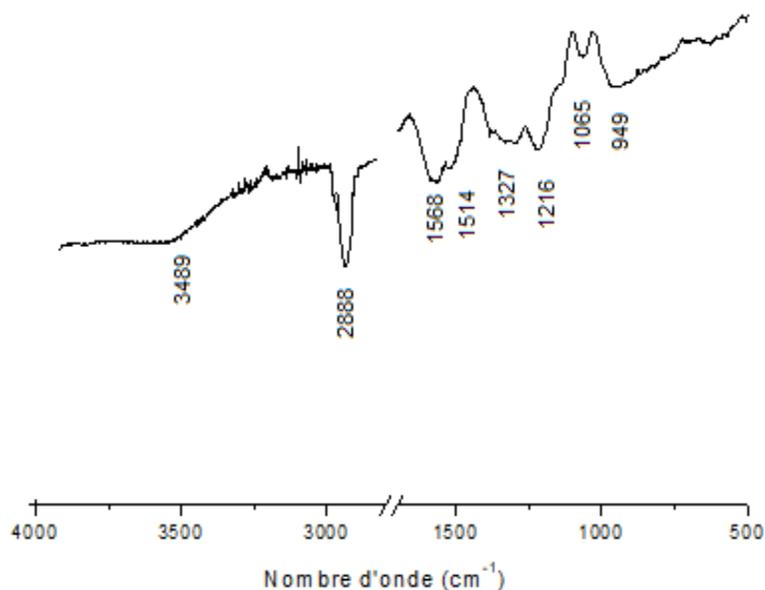


Figure III.4. Spectres IRTF du Marc de raisin activé chimiquement par H_3PO_4 à 40%.

III.4.2. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. 50 ml d'une solution de NaCl (0.01 M) sont placés dans des 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 charbon actif 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} du charbon [49].

Le pH_{pcz} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure III.5.

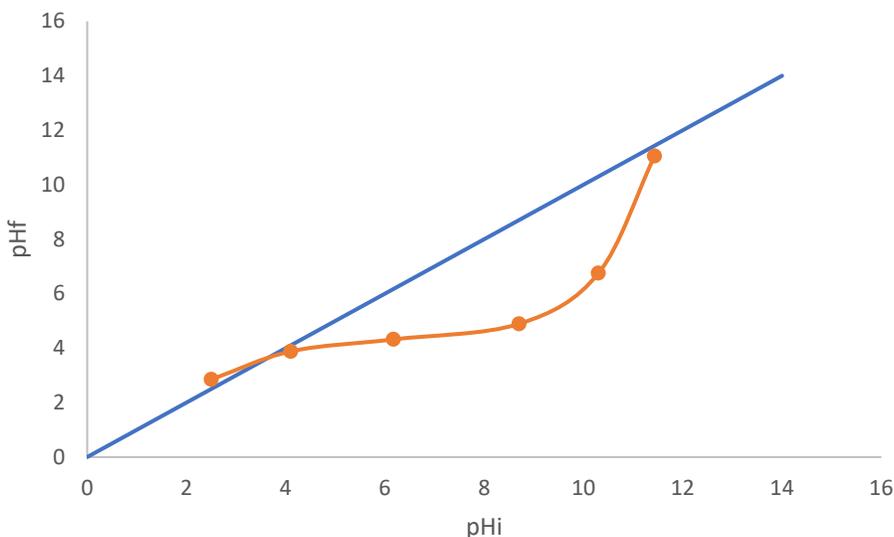


Figure III.5. Points de charge nulle pour le charbon actif.

La surface du charbon actif peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} du charbon (pH < pH_{pcz}), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH_{pcz} du charbon (pH > pH_{pcz}), la surface de charbon actif présente une charge négative, qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. La valeur de pH_{pcz} du charbon actif de cette étude est égale à 3,9.

III.5. 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 utilisé 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 [50].

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [51]. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène [52]. 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

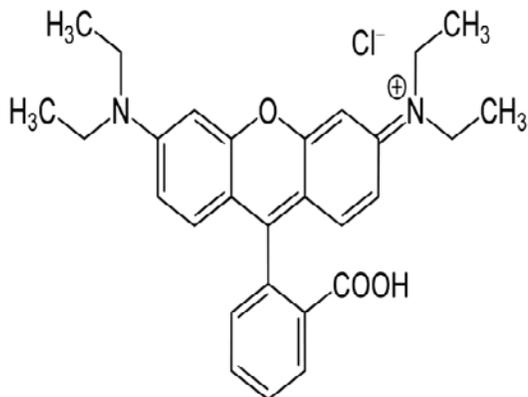


Figure III.6. Structure chimique de la Rhodamine B

III.6. 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.

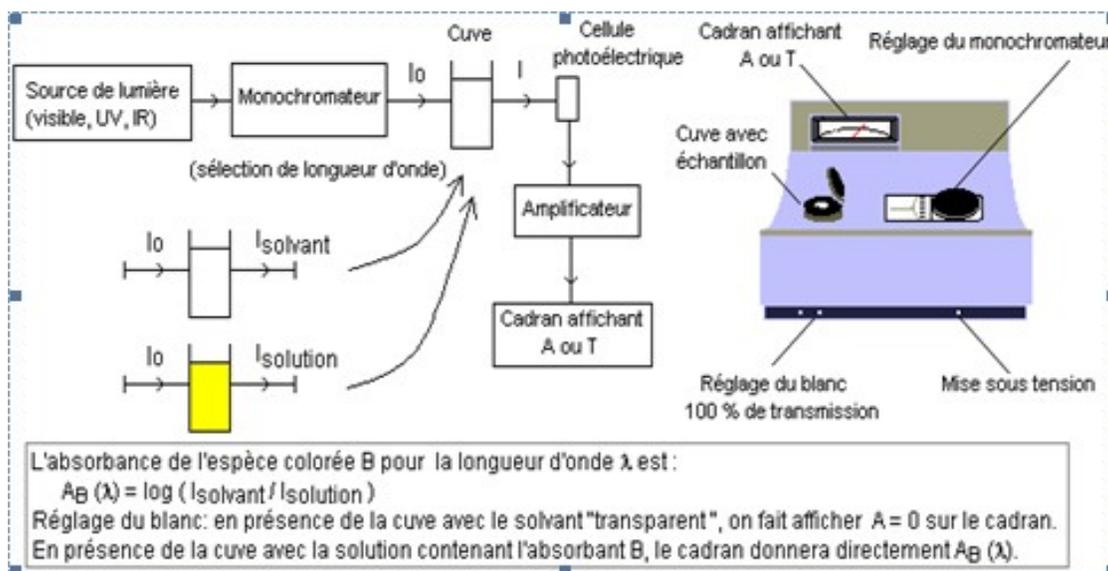


Figure III.7. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible [13].

Le spectrophotomètre est constitué :

- D'une source lumineuse polychromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène).
- 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.6.1. 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 :

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

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.7. 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.

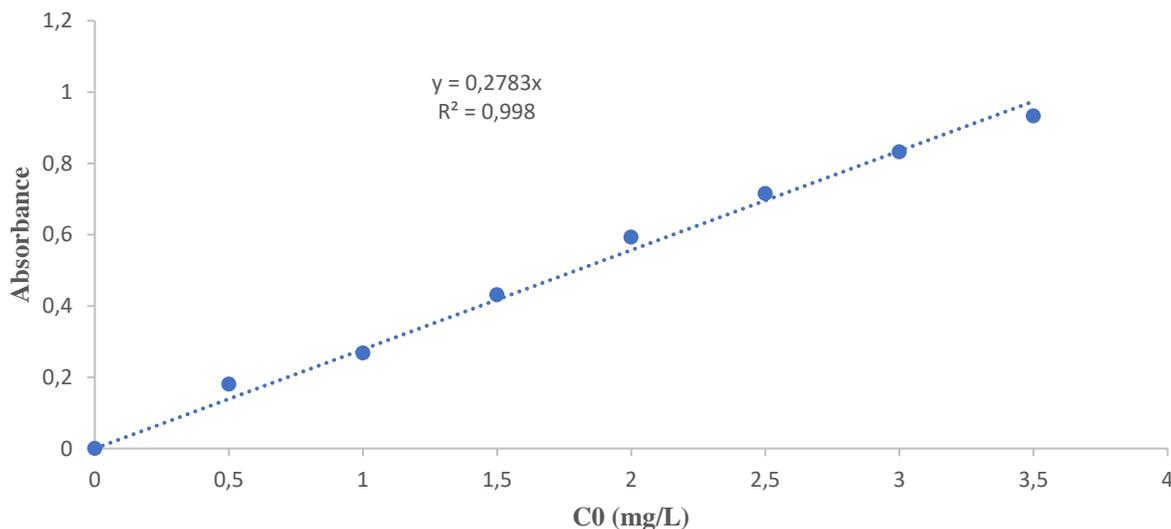


Figure III.8. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B.

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.8. Etude d'adsorption du RhB

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'adsorption du RhB sur le charbon actif à base de Marc de raisin. Pour chaque expérience d'adsorption réaliser via un procédé de bain thermostaté à l'issue de l'équilibre la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminée par la différence entre la concentration initiale et finale. L'étude de l'adsorption de RhB sur notre support, implique la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques, tel que : le temps d'équilibre, la dose, le pH et la température.

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

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

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.8.1. Effet du temps d'équilibre

L'adsorption du Rhodamine B en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du RhB depuis leur mise en contact jusqu'à 180 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 0,025 L prélevés des deux solutions du RhB de concentrations 100 et 50 mg/L. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0,025 g de charbon actif. Les solutions ont été analysées au bout de 30 min jusqu'à 180 min.

La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat a été effectuée à 2000 tr/min pendant 30 minutes dans une centrifugeuse. Les concentrations résiduelles des centrifugeats sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

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

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

L'évolution du taux d'élimination du RhB adsorbée en fonction du temps est présentée sur la figure III.9.

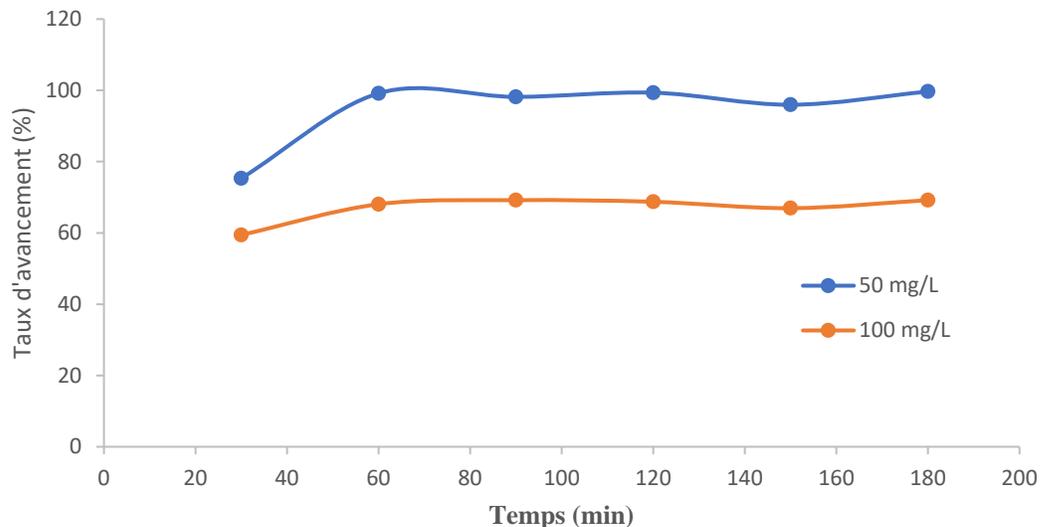


Figure III.9. Taux d'élimination du RhB en fonction du temps.

On peut voir que pour l'adsorbant étudié le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation où ce pourcentage ne change plus, montrant que l'interaction adsorbant-adsorbat est atteinte l'équilibre assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de 60 min.

III.8.2. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

Un volume de 0,025 L des deux solutions de concentration 50 et 100 mg/L ont été mélangés et agités respectivement avec 0,01, 0,15, 0,02, 0,025, 0,03, 0,05, 0,075 et 0,1 g d'adsorbants étudiés pendant 60 minutes. Après centrifugation, les solutions ont été analysées afin de déterminer leurs concentrations qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure III.10.

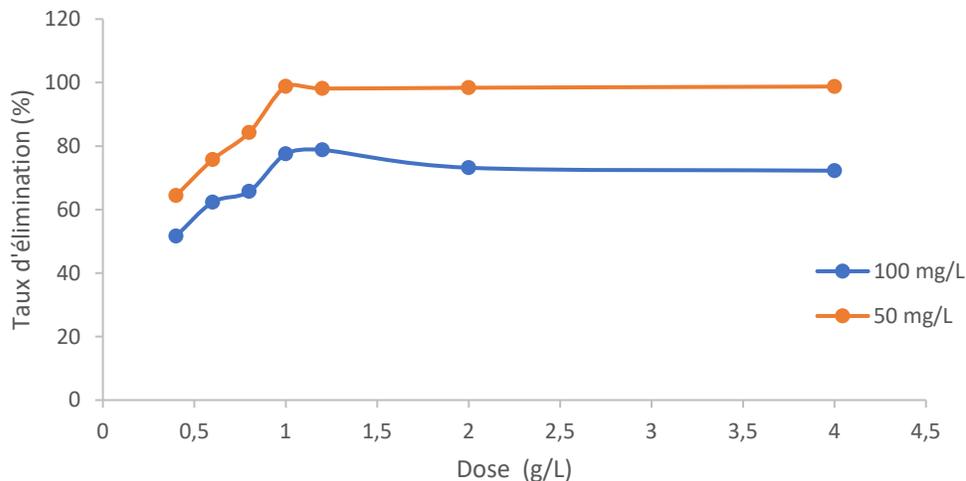


Figure III.10. Taux d'élimination du RhB en fonction de la dose du charbon actif.

Nous constatons que la quantité adsorbée augmente au fur et à mesure que la dose augmente. À partir de dose 1 g/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 1 g/L.

III.8.3. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

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 charbons actifs avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négative pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [53].

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.

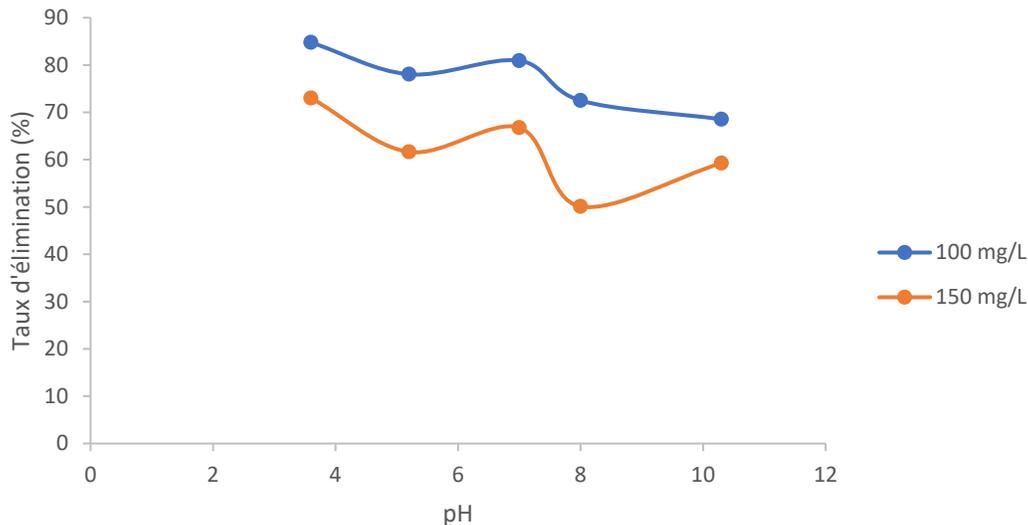


Figure III.11. Taux d'élimination du RhB en fonction du pH.

La figure III.11 montre que le taux d'élimination maximale du RhB en fonction du pH se produit à $\text{pH} = 3,6$. Dans le milieu acide les ions RhB sont capables d'entrer dans la structure des pores du charbon actif. Pour le milieu basique, les zwitterions RhB peuvent s'agréger pour former une forme moléculaire plus grande (dimère) et devenir incapables d'entrer dans la structure des pores adsorbants. Dans l'eau, la plus grande agrégation de la forme zwitterionique est due à l'interaction électrostatique attractive entre les groupes carboxyle et le xanthane du monomère [54].

III.8.4. Etude de l'influence de la température

La dépendance de la température du processus d'adsorption est un phénomène complexe. Les paramètres thermodynamiques, comme la chaleur d'adsorption et l'énergie d'activation jouent un rôle important en prévoyant le comportement d'adsorption et tous les deux dépendent fortement de la température [55].

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 [56,57,58,59]. 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 du Rhodamine B en fonction de la température sont représentés graphiquement sur la figure III.12.

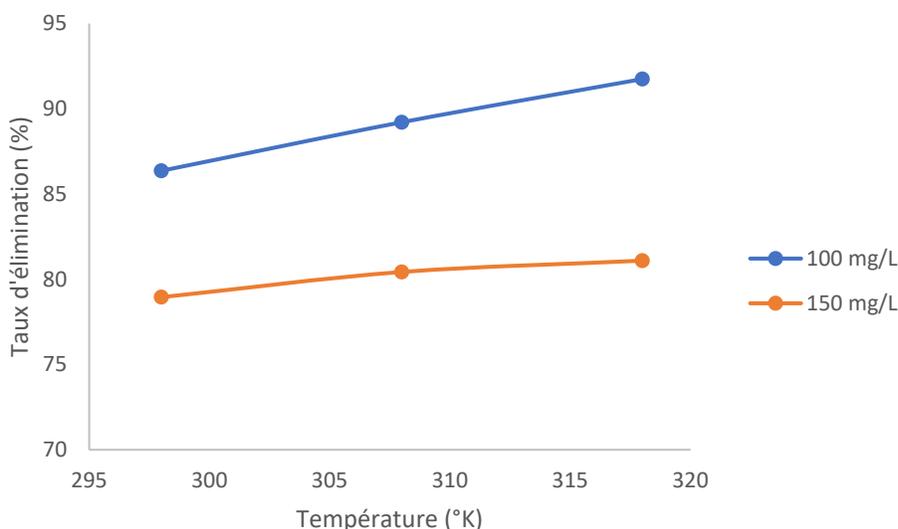


Figure III.12. Effet de la température sur l'adsorption du RhB.

La figure présentée ci-dessus montre que le taux d'élimination augmente avec une 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.8.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'autres données sur les paramètres d'adsorption thermodynamique comme la variation de l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG ; sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide. La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La figure ci-dessous représente la variation du coefficient de distribution en fonction de la température qui nous permet de calculer les valeurs de ces paramètres.

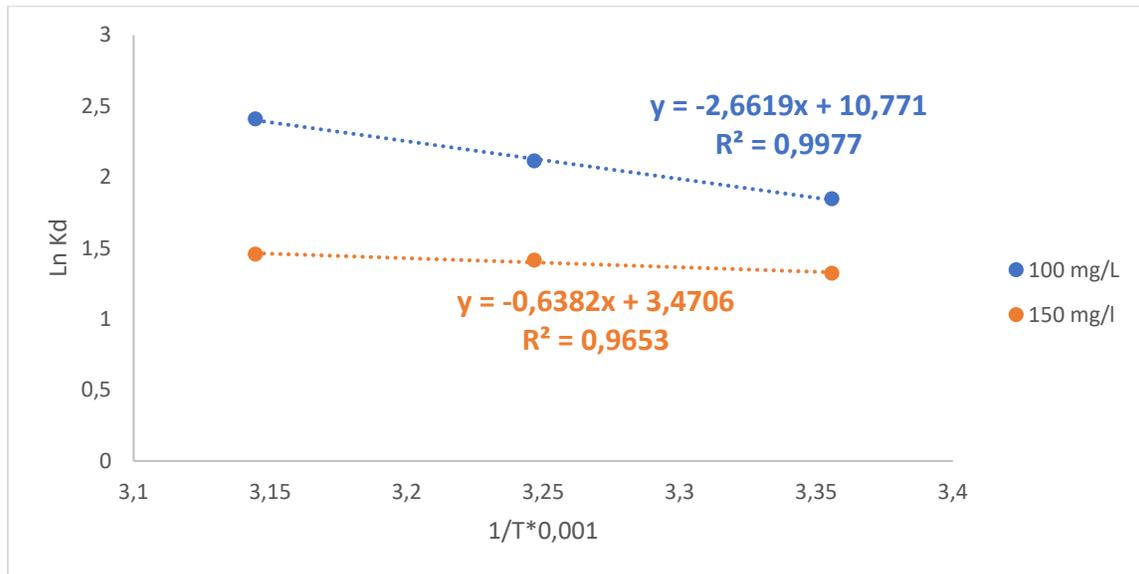


Figure III.13. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) \cdot 0,001$ pour l'adsorption du RhB par le charbon actif à base de Marc de raisin.

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [19,60]. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{c_{ad,\acute{e}}}{c_{\acute{e}q}} = \frac{(c_0 - c_{\acute{e}q})}{c_{\acute{e}q}} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

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

$c_{\acute{e}q}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

c_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (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 résumés dans le tableau III.2.

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

Type de charbon	Concentration (mg/L)	Équation	ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
			298	308	318		
Charbon actif à base de Marc de raisin	100	$y = -2,6619x + 10,771$ $R^2 = 0,9977$	-4,573	-5,410	-6,367	0,0221	0,0895
	150	$y = -0,6382x + 3,4706$ $R^2 = 0,9653$	-3,275	-3,619	-3,850	0,0053	0,0288

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative. Ceci indique que l'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif à base du Marc de raisin est spontanée quel que soit la température.

L'adsorption est endothermique, car la valeur de ΔH est positive. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. La

valeur de ΔS est positive suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. L'évolution de ces grandeurs thermodynamiques révélerait une physisorption.

III.9. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent comment les adsorbats interagissent avec les adsorbants et sont importants dans l'optimisation de l'utilisation d'un adsorbant dans un processus réel d'adsorption. 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'adsorbat (ml).

1000 : coefficient de conversion.

Le temps, la dose, le pH et la température optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du Rhodamine B, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 50 à 700 mg/L ont été mélangés 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 étudié sont résumés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure III.14.

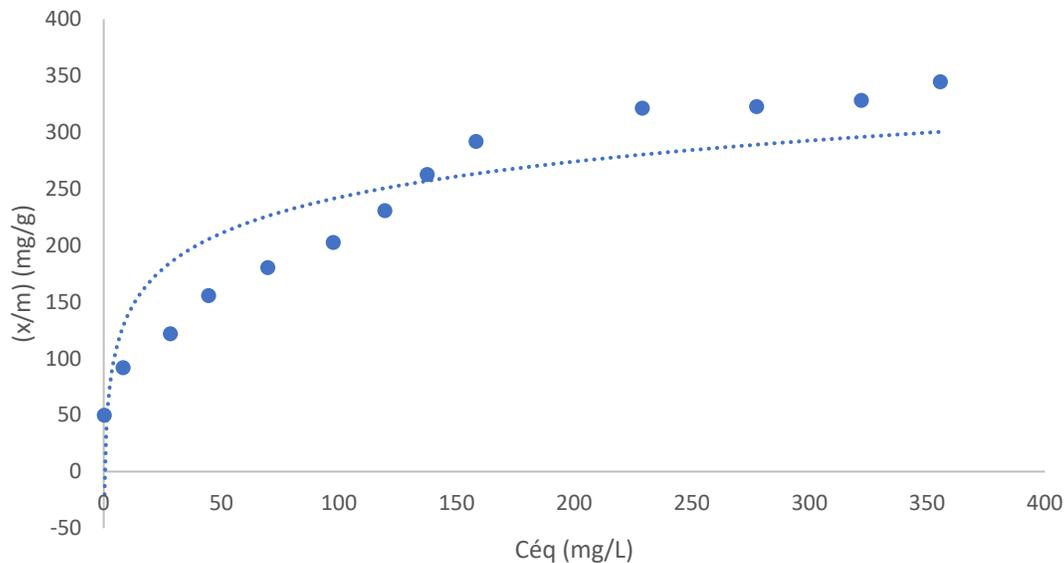


Figure III.14. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif à base de Marc de raisin.

L'isotherme d'adsorption a été classée par Giles et al. en six types principaux, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, 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.

Divers modèles sont disponibles dans la littérature. Deux isothermes les plus utilisées ont été choisis pour évaluer les résultats d'équilibre : Langmuir et Freundlich.

La théorie de l'isotherme de Langmuir assume la couverture monocouche adsorbée sur une surface homogène d'adsorbant [1]. 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 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'adsorbat 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.

Le modèle de Freundlich est une équation empirique pour décrire des systèmes hétérogènes qui suggère que les sites de liaison ne sont pas équivalents et / ou indépendant [1] 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 calculées 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.

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

Equation de Langmuir	$y = 0,0024x + 0,201$	Equation de Freundlich	$y = 0,3825x + 3,6237$
b (mg/g)	416,667	n	2,6143
K_L (L/mg)	0,0120	K_F (mg/g)	9,8502
R^2	0,9886	R^2	0,9752

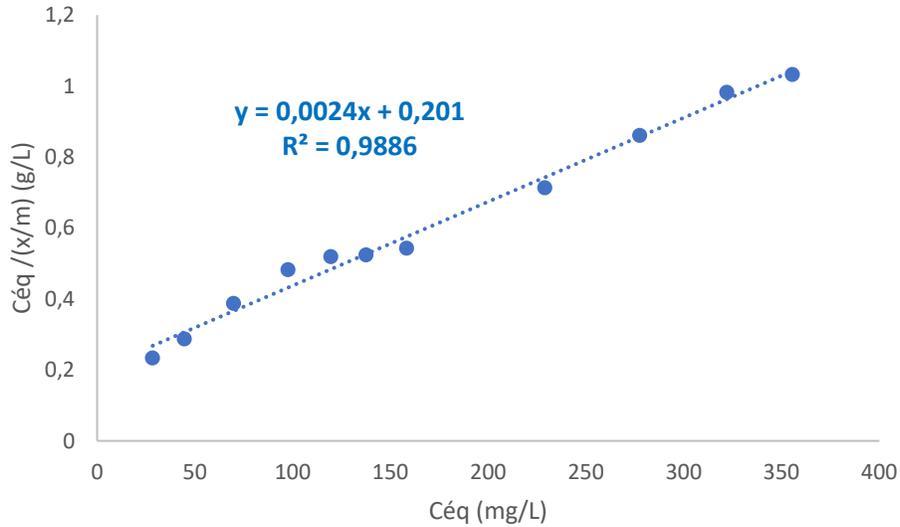


Figure III.15. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rhodamine B.

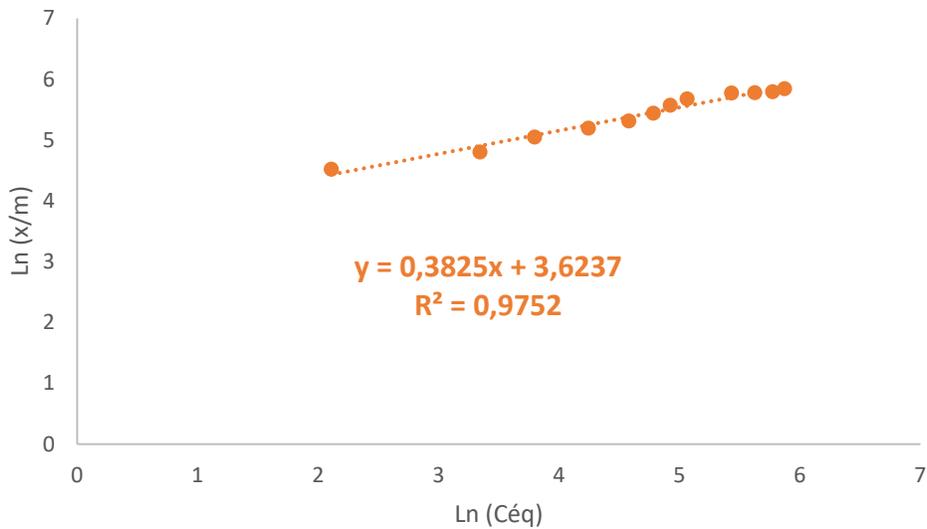


Figure III.16. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B.

D'après les représentations graphiques on peut déduire que 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 $R^2 > 0,98$. Ce qui signifie que l'adsorption se produit sur une monocouche de surface homogène sans aucune interaction entre les molécules adsorbées.

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 linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,975, La valeur de l'exposant $1/n$ est inférieure à l'unité, elle est de 0,3825. D'après la classification proposée par Gilles et al, l'isotherme obtenue pour notre adsorbant est de type L ($1/n < 1$). Par ailleurs, la constante K_F traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide. La valeur de K_F est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de K_F est élevée plus la quantité retenue est importante. L'équation de la droite obtenue pour le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation ($R^2 > 0,97$) indique que ce dernier traduit aussi l'isotherme d'adsorption du Rhodamine B.

III.10. Etude cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption de la substance organique étudié. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption enprenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec la dose et pH optimum trouvés pour le charbon actif.

La cinétique d'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire.

La modélisation cinétique de rétention du RhB par le charbon actif, a été réalisée selon les trois modèles suivants :

- ❖ La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre [61,62] :

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

- ❖ La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre [63,64] :

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

- ❖ La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire [65,66] :

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

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 ($\text{mg/g.min}^{1/2}$).

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.

	C_o (mg/L)	100	150
	$q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	81,522	115,873
Pseudo 1^{er} ordre	$q_{e(\text{ccal})}$ (mg/g)	20,968	27,874
	K_1 (min^{-1})	0,0153	0,0344
	R^2	0,8434	0,8026
Pseudo 2^{eme} ordre	$q_{e(\text{cal})}$ (mg/g)	81,3008	117,64
	K_2 (g/mg min)	0,003	0,003
	R^2	0,9834	0,9953
Diffusion intraparticulaire	K_{int}	6,0611	5,6094
	C	33,334	73,153
	R^2	0,9541	0,9642

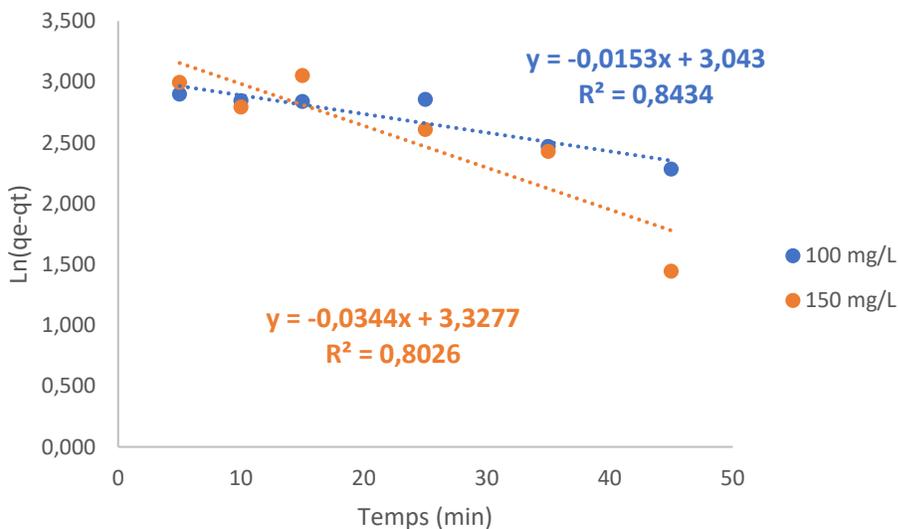


Figure III.17. Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Rhodamine B par le charbon actif.

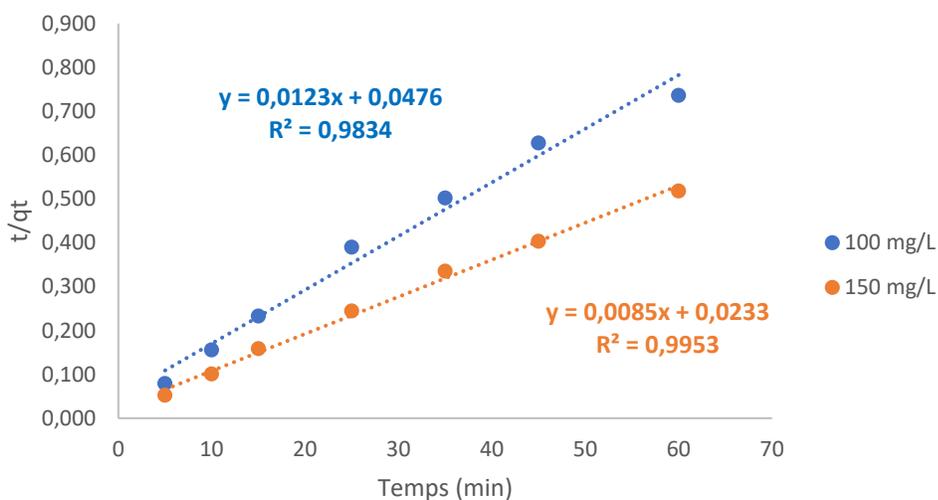


Figure III.18. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du RhB par le charbon actif.

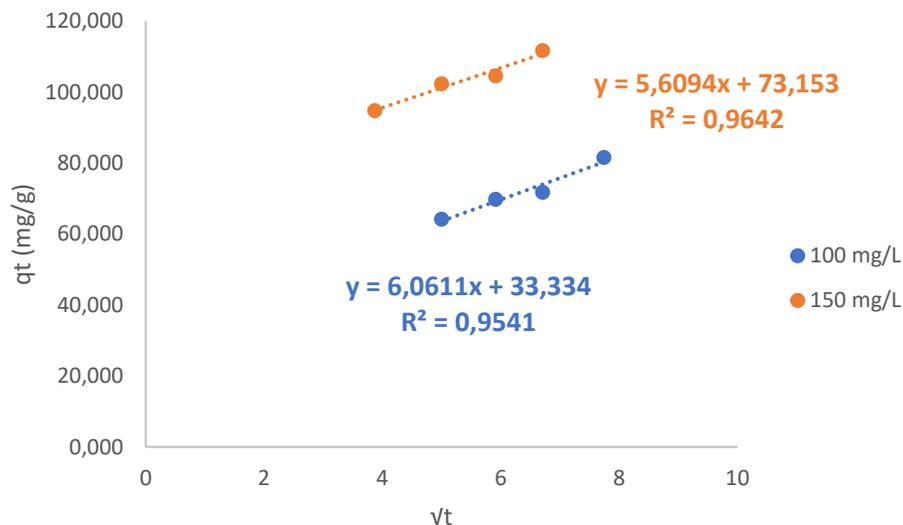


Figure III.19. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du RhB par le charbon actif.

On constate que le modèle de pseudo-premier ordre ne présente pas une bonne linéarisation, car $R^2 < 0,90$. On remarque aussi une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} (tableau III.4).

En examinant les valeurs du modèle pseudo-second ordre, nous pouvons constater que la cinétique d'adsorption relative à l'adsorbant est correctement décrite par ce modèle cinétique, avec un coefficient de corrélation supérieurs à 0,98.

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 intraparticulaire 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 intraparticulaire 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 droits [67].

III.11. Effet de la force ionique

La présence des sels dans les eaux résiduelles peut avoir un effet considérable sur l'adsorption de certains polluants organiques et inorganiques. Donc, il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique de NaCl avec des concentrations différentes 0,1 ; 0,01 ; 0,001 M sur la capacité d'adsorption du Rhodamine B sur le charbon actif. Les résultats sont représentés sur la Figure III.20.

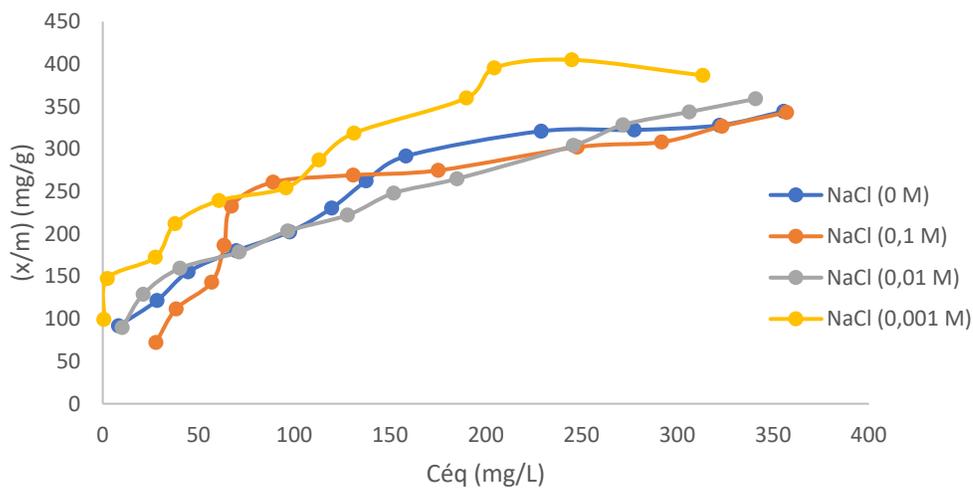


Figure III.20. Effet de la force ionique sur l'adsorption du RhB.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du Rhodamine B reste constante même avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Donc, on peut conclure que la présence d'ions Na^+ et Cl^- solvaté dans la solution n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption du RhB.

Conclusion générale

Au moment où tous les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, qui a été infecté par le développement industriel pour assurer les produits nécessaires à la société, a malheureusement généré en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre terre.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux de rejets industriels (le colorant textile la Rhodamine B) par le phénomène d'adsorption.

Dans le premier cas de notre étude qui est l'élimination de Rh B par le charbon actif, nous avons valorisé un déchet alimentaire qui est le Marc de raisin en le traitant chimiquement par de l'acide phosphorique selon un protocole approprié au sein du laboratoire de recherche SEA2M.

L'analyse et la caractérisation du charbon actif par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) présente de nombreux avantages, l'acquisition des spectres est très rapide, peu coûteuse et nécessite peu de préparation des échantillons. En outre, les spectres obtenus montrent que, l'activation chimique par l'acide phosphorique conduit à l'apparition de groupements fonctionnels à la surface dues aux groupements phosphates qui enrichissent la structure de notre précurseur.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le temps d'équilibre déterminé expérimentalement a été de 60 minutes, un temps suffisant pour atteindre un rendement maximal pour l'élimination du Rhodamine B par le charbon actif.
- ✓ Le pH est un facteur important dans l'étude du phénomène d'adsorption, ce paramètre n'a aucune influence sur la rétention du Rhodamine B, ce qui nous a permis de travailler à un pH initial de la solution égale à 3,6.
- ✓ La quantité adsorbée du Rh B augmente au fur et à mesure que la dose augmente et à partir de dose 1 g/L, le taux d'élimination demeure pratiquement constant.

CONCLUSION GÉNÉRALE

- ✓ Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination est physique, spontané $\Delta G^\circ < 0$, et endothermique avec un $\Delta H^\circ > 0$.
- ✓ La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis, de montrer que les deux modèles de Langmuir et de Freundlich simulent parfaitement le procédé d'adsorption du Rhodamine B avec des coefficients de détermination $R^2 > 0,975$.
- ✓ La capacité d'adsorption maximale de charbon actif pour la rétention du Rhodamine B est de 416,667 mg/g.
- ✓ L'étude cinétique s'accorde parfaitement avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 proche de 1.
- ✓ L'adsorption du Rhodamine B reste constante même avec l'augmentation de la concentration de NaCl. Donc, on peut conclure que la présence d'ions Na^+ et Cl^- solvaté dans la solution n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption du RhB.

En conclusion générale, nous pouvons dire que le charbon actif à base de marc de raisin peut être valorisé en vue de son utilisation dans le traitement des eaux polluées, notamment les eaux de rejets industriels, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Références Bibliographiques

- [1] S. BOURAHLA, thèse de doctorat, « Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF », Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem, 2018.
- [2] L. Robert, Généralités sur l'adsorption, J2780-2040, 1997.
- [3] Bashkova, S., Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen, Carbon,45, p.1354-1363, 2007.
- [4] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 ,1129-1138, 2007.
- [5] Huang, L., et al., Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(VI) under electrochemical environment. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(6): p. 2986-2994, 2014.
- [6] KRAZINI IMANE, mémoire de fin d'étude « Elimination d'un colorant anionique par adsorption », Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, 2014.
- [7] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2007.
- [8] M.M. Dubinin. Microporous Structure of Carbonaceous Adsorbents, Charact. Porous Solids, Proc. Symp. 1978, 1-11, 1979.
- [9] P. Le Cloirec. Adsorption de composés organiques volatils et regeneration de charbons actifs, Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 1995.
- [10] L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. jranjan. | The dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism|. 15th world conference on non-destructive testing 15-21, 2000.
- [11] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.

- [12] Z. BAHNES, thèse de doctorat, « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif », Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, 2018.
- [13] Loukil Mansouria, mémoire de fin d'étude « Elimination du cristal violet par un charbon actif granulé », Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, 2017.
- [14] Suzuki, M. (1990). Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam 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.
- [15] K. WINNACKER, L. KUCGLER, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, pp: 5-17, 1968.
- [16] J. BANDARO « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron- oxides: Mechanisme and flow reator studies », these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalité ceylanaise, 1999.
- [17] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218, 1974.
- [18] Acemioglu, « Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash» J. Colloid Interface Sce.274, 371-379, 2004.
- [19] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [20] E.Z. GUIVARCH « Traitement des pollutant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne- La-Vallée, 2004.
- [21] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, p : 211-222, 1982.
- [22] Slejko, F.L « Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level », Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [23] Y.S. HO, G. Mc Kay, « Sorption of dye from aqueous solution by peat», Chem. Eng.J.70, 115-124, 1998.
- [24] J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris, 1977.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] Rehn L. Blasenges chwulste bei Fuchsin-Arbeitern. Arch Klin Chir ; 50, 588- 600, 1895.
- [26] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France 1982.
- [27] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton 's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, Journal of Harazous Materials 146, 546-551, 2007.
- [28] C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [29] M. Hemati, note de cours de « L'adsorption Industrielle » Toulouse Inp Enciacet A7.
- [30] Th. Wolkestein, Physico- chimie de la surface des semi – conducteurs, édition MIR MOSCOU, 1977.
- [31] Manceau, A, Marcus, M.A, Tamura,N, « 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.
- [32] G. coudere, ''contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbonnes non poreux et poreux'' thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [33] M. JELLY, LURGI, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, information chimie n° 166, mai 1997.
- [34] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310, 1996.
- [35] 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.
- [36] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [37] 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.

- [38] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. *J. WaterPollut. Control Fed.*, vol.49, p. 235–244, 1977.
- [39] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.*, vol. 33, p. 1895–1899, 1999.
- [40] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 84, p. 91–101, 1992.
- [41] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon*, vol. 36, p. 11–17, 1998.
- [42] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 55, p. 329–341, 1976.
- [43] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.*, vol. 11, p. 71–82, 1990.
- [44] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, vol. 44, p. 2422–2429, 2006.
- [45] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.*, vol. 25, p. 1459–1464, 1991.
- [46] S1. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, JJ. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazardous Materials*, vol. 165, p. 1029-1039, 2009.
- [47] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research*, vol. 46, p. 1933-1946, 2012.
- [48] 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.
- [49] A. F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, M.M.G. Fouda, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbo hydr. Polym.*, 102, 192-198, 2014.

- [50] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, *Ground Water* 42, 678-688, 2004.
- [51] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B, *Toxicological European Research* 1, 23-26, 1978.
- [52] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85, 956-964, 2007.
- [53] Gao, S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso, 163,138, 1994.
- [54] Z.M. Abou-Gamra, H.A.A. Medien, Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies of Rhodamine B adsorption by low cost biosorbent sugar cane bagasse, *Eur. Chem. Bull.*, 2, 417-422, 2013.
- [55] Hicham El Bakouri. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdel Malek Essaadi., Tanger (Maroc),2006.
- [56] Savas , Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138, 207–214, 2008.
- [57] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed*. Adsorption of basic dye on high- surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154, 337–346, 2008.
- [58] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153, 152–156, 2008.
- [59] Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2(2): 35-43. 2004.
- [60] Selhan Karagoz, Turgay Tay, Suat Ucar, Murat Erdem. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99, 6214–6222, 2008.
- [61]. Lagergren S., Svenska B.K., Vetenskapsakad. Handl. 24, 1-39, 1898.
- [62] Özacar M., Şengil İ.A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *J.Hazard. Mater.* 98, 211-224, 2003.

- [63] Ho Y.S., McKay G., review of second- order models for adsorption systems, *Process Biochem.* 34, 451-465, 1999.
- [64] Ho Y.S., McKay G. A multi-stage batch sorption design with experimental data, *Adsorpt. Sci. Technol.* 17, 233-243, 1999.
- [65] Annadurai G., Juang R.-S., Lee D-J., *Hazard. Mater.* 92, 263-274, 2002.
- [66] Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S. Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes, *Environmental. Technology.* 22, 205-213, 2001.
- [67] S. Sawasdee, S. Suwanputa, C. Seesaiya, S. Sritotesporn, N. Tosri, N. Sawangsup, R. Pumpikun, P. Watcharabundit. Application of agricultural waste activated carbon repared from sugar caneleaves for methyl orange removal in aqueous solution. *Food and Applied Bioscience Journal*, 8, n°3, 1–18, 2020.