

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 :

AGBOUBI Rachida

BOUALAME Nour El Houda

THEME :

**Étude de l'adsorption des composés organiques par le
charbon actif magnétique dans les solutions simples et
binaires**

Soutenu le : 20/06/2023

Devant le jury composé de :

Président : Dr. MESSAOUDI Nadia

Université de Mostaganem

Examineur : Dr. BELAYACHI Hanane

Université de Mostaganem

Encadrant : Dr. BOURAHLA Sarra

Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Sueurs comme une ouverture à ce modeste travail, nous remercions **Allah** le tout puissant de nous avoir donné l'insistance, l'inspiration, la puissance et la patience pour mener à bien ces longues années d'études et pour nous aider à rédiger ce travail.

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 **NEMCHI Fadela**, Professeur à l'Université de Mostaganem.

Nos profonds remerciements à madame **BOURAHLA Sarra**, pour l'excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d'études, son aide, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire, on la remercie.

Nous exprimons nos vifs remerciements aux membres de jury qui vont juger notre travail :

Madame **MESSAOUDI Nadia** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.

Madame **BELAYACHI Hanane** qui a bien voulu examiner ce travail.

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

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

Merci

Dédicaces

Je dédie ce travail à celui qui l'a dit

واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل رب ارحمهما كما ربياني صغيرا "سورة الإسراء"

الآية 24

Aux honorables parents, que Dieu les protège et prolonge leur vie,

A mes frères et sœurs, à tous les parents et proches, à tous les amis,

A mon binôme et mon amie Nour Elhouda,

A tous ceux que je connais de près ou de loin,

À ceux qui ont levé les bannières de la connaissance et de l'éducation mes distingués
professeurs,

À tous ceux qui sont tombés de ma plume par inadvertance et qui ne sont pas tombés de mon
cœur.

Rachida

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma famille, qui m'a doté d'une éducation digne, son amour fait de moi ce que je suis aujourd'hui : particulièrement à mon père, mon trésor,

A ma mère la plus chère personne à mon cœur,

Mes sœurs et frères qui comptent beaucoup pour moi : Asma, Jalal, Iman, Retaj, Mohammad, Halima,

A vous mes cousins : Abed El Aziz, Ayoub,

Mes cousines : Fouzia, Chahar Zed, Siham, Aicha, Donia,

Mon binôme et mon amie Rachida.

Nour El houda

Résumé

Dans la présente étude, nous avons synthétisé un matériau hybride à base de charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique à 40% qui a été préparé par co-précipitation des ions Fe^{+3} / Fe^{+2} à pH constant. Dans un premier temps, il a été utilisé pour l'élimination du Rhodamine B (RhB) et Bleu de méthylène en solutions aqueuses par adsorption en système monocomposé simple. Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'élimination des deux colorants est physique, spontané, et endothermique. L'isotherme d'adsorption est de type L, décrit par le modèle de Freundlich et de Langmuir avec un bon coefficient de corrélation. Ensuite, on a utilisé l'adsorption en mélange binaire des deux colorants. Les mesures expérimentales ont montré que l'adsorption du RhB est plus importante. La quantité maximale adsorbée en mélange est inférieure à celle de l'élément seul, car les deux colorants en mélange rentrent en compétition vis-à-vis des sites actifs d'adsorbant magnétique où ils peuvent exister encore d'autres éventuelles interactions adsorbat/co-adsorbat. Ces interactions de deux composants dans un mélange binaire ont été évaluées par le rapport de la capacité d'adsorption d'un composant dans la solution binaire au même composant lorsqu'il est seul. Les résultats montrent que la présence du Rhodamine B entrave la fixation du Bleu de méthylène.

Mots clés : Adsorption, Rhodamine B, Bleu de méthylène, Charbon actif magnétique, adsorption binaire.

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif	06
--	----

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Tableau III.1. Quelques caractéristiques de la Rhodamine B	22
---	----

Tableau III.2. Quelques caractéristiques du Bleu de méthylène	23
--	----

Tableau III.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du RhB et BM	32
---	----

Tableau III.4. Valeurs des paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour l'élimination du Bleu de méthylène et Rhodamine B par le charbon actif magnétique	35
---	----

Tableau III.5. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène sur du charbon actif magnétique	38
---	----

Tableau III.6. Résultats de la méthode de la première dérivée pour le Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires	40
--	----

Tableau II.7. Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans le mélange binaire	44
---	----

Tableau III.8. Résultats de l'adsorption du Rhodamine B en absence et en présence du Bleu de méthylène	45
---	----

Tableau III.9. Résultats de l'adsorption du Bleu de méthylène en absence et en présence du Rhodamine B	46
---	----

Tableau III.10. Facteur de compétition (FC) dans le système binaire pour BM et RhB	47
---	----

Liste de figures

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1. Différentes formes du charbon actif	06
--	----

Chapitre II : Phénomène sur d'adsorption

Figure II.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	13
---	----

Figure II.2. Mécanisme de diffusion de l'adsorbat au sein d'un grain : 1-diffusion externe, 2-diffusion interne, 3-diffusion dans les pores	14
--	----

Figure II.3. Isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC	15
---	----

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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

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

Figure III.3. Structure chimique de la Rhodamine B	22
---	----

Figure III.4. Structure chimique du Bleu de méthylène	23
--	----

Figure III.5. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible	23
---	----

Figure III.6. Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène et Rhodamine B	25
--	----

Figure III.7. Taux d'élimination du RhB et BM en fonction du temps	27
---	----

Figure III.8. Taux d'élimination du RhB et BM en fonction de la dose du charbon actif magnétique	28
---	----

Liste de figures

Figure III.9. Taux d'élimination du Rh B et BM en fonction du pH	29
Figure III.10. Effet de la température sur l'adsorption du Rh B et BM	30
Figure III.11. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) * 0,001$ pour l'adsorption du RhB et BM par le charbon actif magnétique	31
Figure III.12. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu Méthylène sur le charbon actif magnétique	33
Figure III.13. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B	34
Figure III.14. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B	35
Figure III.15. Courbe cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B sur le charbon actif magnétique	37
Figure III.16. Courbe cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B sur le charbon actif magnétique	37
Figure III.17. Courbe de cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du Bleu de méthylène et Rhodamine B par le charbon actif magnétique	38
Figure. III.18. Spectres d'absorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires ($C_{Initial}$ en colorant=10mg/L)	39
Figure III.19. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B à 525 nm et Bleu de méthylène à 660nm	43

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Charbon actif	03
I.1.1. Origine des charbons actifs	03
I.1.1.1. Origine végétale	03
I.1.1.2. Origine animale	03
I.1.1.3. Origine minérale	03
I.1. 2. Procèdes de fabrication du charbon actif	03
I.1.2.1. Carbonisation	03
I.1.2.2. Activation	04
I.1.3 Différentes formes du charbon actif	04
I .1.3.1 Le Charbon actif en grain (GAC)	04
I.1.3.2. Le Charbon actif en poudre (CAP)	05
I.1.4. Porosité et surface spécifique	05
I.1.4.1. Surface spécifique	05
I.1.4.2. Porosité	06
I .1.5. Utilisation du charbon actif	06
I.2. Adsorbants magnétiques	07
I.2.1. Charbons actifs ferromagnétiques	07
I.2.2. Principales méthodes de synthèse de nanoparticules de magnétite	08

Sommaire

I.2.3. Synthèse par Co-précipitation	08
I.2.4. Le magnétisme dans le traitement des eaux	08
I.3. Les colorants textiles	09
I.3.1. Généralités	09
I.3.2. Classification des colorants	09
I.3.2.1. Classification chimique	09
I.3.2.2. Classification tinctoriale	10
I.3.3. Toxicité et impact sur l'environnement	10
I.3.1. Toxicité des milieux aquatique par les rejets industriel	10
I.3.2. Toxicité sur la santé humaine	11

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II .1. Principe de l'adsorption	12
II.2. Types d'adsorption	12
II.2.1. Adsorption physique	12
II.2.2. Adsorption chimique	12
II.3. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption	13
II.4. Cinétique d'adsorption	14
II.5. Isothermes d'adsorption	15

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

III.1. Introduction	18
III.2. Synthèse et caractérisation de l'adsorbant magnétique	18
III.2.1. Préparation du charbon actif	18

Sommaire

III.2.2. Préparation du charbon actif magnétique	20
III.2.3. Caractérisation de l'adsorbant magnétique	20
III.2.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	20
III.3. Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple	21
III. 3.1. Substances étudiées	21
III. 3.1.1. Rhodamine B	21
III. 3.1.2. Bleu de méthylène	22
III.3.2. Dosage par spectrophotométrie	23
III.3.2.1. Loi d'absorption	24
III.3.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage du Rhodamine B et Bleu de méthylène	25
III.3.4. Influence des conditions opératoires sur l'adsorption du RhB et BM par le charbon actif magnétique	26
III. 3.4.1. Effet du temps d'équilibre	26
III. 3.4.2. Effet de la dose	27
III. 3.4.3. Effet du pH	28
III. 3.4.4. Effet de la température	29
III. 3.4.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques	30
III.3.5. Isotherme d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène	32
III.3.6. Etude cinétique d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène	36
III.4. Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution binaire	39
III.4.1. Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire	39

Sommaire

III.4.2. Etablissement des courbes d'étalonnage	43
III.4.3. Effet de la concentration initiale des deux colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire	45
III.4.4. Description de l'adsorption en mode binaire et en mode mono-soluté	47
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	51

Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Les ressources en eau, menacées par l'évolution climatique, et par les activités humaines, industrielles et agricoles, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement, attache aujourd'hui une très grande importance [1].

L'utilisation exagérée des colorants synthétiques employés dans l'industrie textile sont les principales causes de contamination. Les eaux de surface et nappes phréatiques contaminées, perturbent l'équilibre de la nature modifiant ainsi les milieux et les rendant parfois impropres à la vie [2].

De nos jours, la mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques destinées à la dépollution des eaux connaît un essor croissant dans le monde. Parmi les différents traitements tel que la coagulation, la floculation, la biodégradation..., l'adsorption est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux, en termes de coût initial et la simplicité de conception. Elle présente l'avantage d'être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement [3].

Dans l'application de l'adsorption pour la purification des eaux usées, la solution sera normalement un mélange de beaucoup de composés plutôt que simple. Les interactions de ces composés peuvent mutuellement augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption.

Les facteurs qui influencent sur l'adsorption, et la préférence d'un adsorbant pour différent adsorbat sont liés aux caractéristiques des sites d'adsorption par exemple les groupements fonctionnels, la structure et les propriétés de la surface [4].

Différents adsorbants sont utilisés pour éliminer les divers polluants, parmi lesquels on peut citer les plus classiques tel que, le charbon actif qui est l'adsorbant le plus employé dans le traitement des eaux, qui possèdent une grande surface spécifique [1]. Cependant,

l'utilisation du charbon actif se heurte à différents inconvénients ; la séparation et la régénération à partir d'un grand volume de solution ne sont pas toujours évidentes. Il est donc important de développer de nouveaux adsorbants avec une haute capacité d'adsorption et une séparation rapide pour des grands volumes de solution. En considérant ces caractéristiques et afin de répondre à ces problématiques, les nanomatériaux ont attiré beaucoup d'attention et divers nano-adsorbants ont été exploités pour capturer les polluants de l'eau usée [5,6].

Au cours de ces dernières années, une attention particulière a été apportée à l'utilisation des adsorbants magnétiques, et plus particulièrement les adsorbants à base de nanoparticules magnétique de fer, pour les procédés de traitements des eaux. De par leurs surfaces spécifiques élevées, les nanoparticules ont une grande efficacité à éliminer les polluants. C'est pourquoi des adsorbants combinant la nanotechnologie et la technique de séparation par un champ magnétique peuvent éliminer les polluants organiques et inorganiques avec une très grande performance [5,7].

C'est dans ce contexte, que nous nous sommes proposés de préparer un nouveau adsorbant magnétique. Ce nano composite est obtenu par la combinaison des nanoparticules d'oxydes de fer avec du charbon actif, qui sera utilisé dans l'adsorption des colorants textiles d'une solution simple et binaire.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres :

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

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

Dans troisième chapitre, nous avons présenté les modes opératoires utilisés lors de la synthèse des adsorbants et l'application de l'adsorbant magnétique préparé pour l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène, ainsi l'étude de l'adsorption d'un mélange des deux colorants.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau noir composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. La surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m²/g et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [8]. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation) [9].

I.1.1. Origine des charbons actifs

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Cette dernière peut être obtenue avec de nombreux matériaux contenant le carbone soit :

I.1.1.1. Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes [10] : le bois ; noyaux de jujubes ; coquilles d'arachide, bagasse, le bambou, les tiges de coton ; les écorces d'orange ; le grignons d'olives, marc de café et marc de raisin que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail.

I.1.1.2. Origine animale

Les charbons actifs sont essentiellement obtenus à partir des os d'animaux, mais aussi à partir de leur chair.

I.1.1.3. Origine minérale

Les charbons activés sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, les résidus de pétrole, coke) ou la tourbe [11].

I.1. 2. Procèdes de fabrication du charbon actif

I.1.2.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à

Chapitre I : Revue bibliographique

700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur.

La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [12].

I.1.2.2. Activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [13]. 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 [12]. 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.1.3 Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes :

I.1.3.1 Le Charbon actif en grain (GAC)

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface

Chapitre I : Revue bibliographique

externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [11].

I.1.3.2. Le 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 ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide [14].



Figure I.1. Différentes formes du charbon actif.

I.1.4. Porosité et surface spécifique

I .1.4.1 Surface spécifique

La surface spécifique du charbon actif est généralement mesurée à l'aide d'azote moléculaire qui recouvre l'espace poreux à l'intérieur de la structure du carbone lors de la mesure de sa capacité d'adsorption à une température de 77 K. La surface spécifique du charbon actif peut être mesurée en mesurant la capacité d'adsorption du CO à une température de 298 K. La surface spécifique est utilisée comme indicateur principal pour exprimer le niveau d'activité du matériau d'adsorption sur la base de la logique de la plus grande surface spécifique et du plus grand nombre de sites disponibles pour que l'adsorption se produise. Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la surface spécifique du charbon actif, telles que la théorie BET [14].

I.1.4.2. Porosité

La matière primaire utilisée pour produire le charbon actif ainsi que la méthode de production jouent un rôle essentiel pour déterminer la taille et la forme des pores, et c'est la raison de la différence du milieu poreux entre les espèces charbon actif et autres.

On peut distinguer trois classes de pores, selon leur taille : les macropores, les mésopores et les micropores. Dubinin (1979) a relié porosité, volume poreux et aire massique des charbons actifs, ses résultats étant consignés dans le tableau I.1. L'I.U.P.A.C. (1972) a défini des limites légèrement différentes.

Tableau I.1. Caractéristiques de la porosité d'un charbon actif [15]

	Macroporeux	Mésoporeux	Misoporeux
Diamètre des pores (Å)	>1000	100-1000	20-100
Volume poreux (cm³/g)	0,20-0,8	0,02-0,10	0,2-0,6
Aire massique (m²/g)	0,5-2	20-70	400-1500
Diamètre des pores (Å)	IUPAC >500	20-500	< 20

I.1.5. Utilisation du charbon actif

- Elimination de l'odeur, la couleur et le gout, en plus d'éliminer les impuretés organiques indésirables de l'eau traitée résultant du traitement de l'eau domestique et industrielle
- Récupération de solvant.
- Purification de l'air dans les zones surpeuplées telles que les restaurants et les hôpitaux.
- Contrôler la pollution de l'air en éliminant les gaz et vapeurs nocifs.
- Dans l'industrie sucrière pour purifier la solution de sucre des impuretés et des couleurs et pour obtenir des cristaux utilisés efficacement à des fins d'isolement.
- Le charbon actif est utilisé pour éliminer l'ammoniac de l'ammoniac de l'acide acétique.

I.2. Adsorbants magnétiques

Les particules d'oxydes magnétiques ont suscité beaucoup de travaux depuis plusieurs décennies et connu de très nombreuses applications dans les technologies de fabrication, l'électronique, les télécommunications, la santé et même dans la dépollution [16].

Dans le domaine de l'environnement, matériaux composites ont fait l'objet de plusieurs travaux qui ont conclu que ces derniers ont une morphologie et des propriétés structurales qui permet de les exploiter comme adsorbant potentiels pour des polluants de différentes natures [17,18].

I.2.1. Charbons actifs ferromagnétiques

L'utilisation de charbon actif est connue au moins depuis le début du siècle, notamment pour son pouvoir adsorbant dans le traitement de l'eau ou de l'air. Aussi efficace soit il en termes de capacité d'adsorption, il reste un problème lié à la récupération de ces adsorbants chargés en polluant.

Sous cet angle, il est extrêmement intéressant de disposer d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques permanentes, car le processus de récupération est considérablement facilité : il suffit en effet d'appliquer un champ magnétique externe au moyen d'un aimant permanent ou d'un électro-aimant amené au-dessus du lit de matériau à récupérer, ce qui a pour effet de faire coller immédiatement le matériau sur la surface de l'aimant ou de l'électro-aimant [19].

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

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

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

Le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes formées par précipitation en solution aqueuse a fait depuis longtemps l'objet de très nombreuses recherches et des techniques variées sont utilisées à cette fin. Nous présenterons tout d'abord la méthode de synthèse par coprécipitation, méthode la plus utilisée pour obtenir la magnétite de taille nanométrique et que nous utiliserons dans ce travail.

I.2.3. Synthèse par Co-précipitation

La co-précipitation est la première méthode de synthèse de nanoparticules développée par R. Massât et actuellement la plus utilisée. Elle repose sur la précipitation conjointe en milieu aqueux d'ions ferreux et ferriques par ajout de base comme l'ammoniaque ou l'hydroxyde de sodium. Cette méthode a pour principaux avantages d'être facile à mettre en œuvre, même à grande échelle, et de permettre la synthèse des nanoparticules de forme quasi-sphérique et de taille allant de 10 à 100 nm directement en solution aqueuse [22].

I.2.4. Le magnétisme dans le traitement des eaux

L'utilisation de matériaux magnétiques dans le traitement des eaux pourrait pallier quelques inconvénients des méthodes actuelles. L'utilisation du magnétisme dans les procédés de traitements des eaux pourrait accélérer la vitesse de séparation des déchets des effluents qui reste aujourd'hui un problème à résoudre.

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

Sur le plan académique, de plus en plus de chercheurs cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 , facilement préparés par coprécipitation alcaline sont les plus connus [23]. Les oxydes de fer peuvent être associés à d'autres matériaux. Des zéolithes magnétiques ou des argiles magnétiques ont été développées pour adsorber des métaux [24,25]. Du charbon active magnétique a été synthétisé pour éliminer du trinitrophénol [26,27].

I.3. Les colorants textiles

I.3.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes [28]. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [29].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [28,30].

I.3.2. Classification des colorants

Les principes de classification couramment les plus rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières Plastiques...etc) [31].

I.3.2.1. Classification chimique

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

- ❖ Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, et représentent 50 % de la production mondiale de colorants.
- ❖ Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques.
- ❖ Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent, sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie ainsi que des diagnostics médicaux.
- ❖ Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence.

Chapitre I : Revue bibliographique

- ❖ Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.
- ❖ Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne [32,29].

I.3.2.2. Classification tinctoriale

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

- ❖ Les colorants acides ou anioniques : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonèrent ou carboxylate.
- ❖ Les colorants basiques ou cationiques : classent des colorants d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes.
- ❖ Les colorants directs ce sont des colorants à caractère anioniques, ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse.
- ❖ Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt ou de fer pour donner les différents complexes colorés avec le textile.
- ❖ Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres solubles dans l'eau.
- ❖ Les colorant développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphtol, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.
- ❖ Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée pour le bien de teinture [33].

I.3.3. Toxicité et impact sur l'environnement

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

I.3.3.1. 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 [34]. 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.

Chapitre I : Revue bibliographique

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.

I.3.3.2. 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 [35]. 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 dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes.

Selon l'agence de protection de l'environnement (EPA) [36]. 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.

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II .1. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide. L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles [37].

II.2. Types d'adsorption

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

II.2.1. Adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison et elle correspond à l'établissement de liaisons de type Van der Waal. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de mono et multiples couches moléculaires de produit adsorbé, 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 [38].

II.2.2. Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40 kJ/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la prolongation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface de l'adsorbant, est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [39].

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

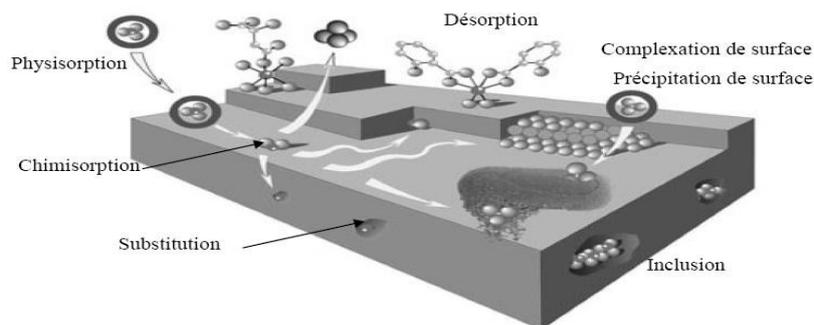


Figure II.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [40].

II.3. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Parmi ces facteurs, on peut citer :

❖ La nature de l'adsorbant

Étant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse.

❖ La nature de l'adsorbant

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile [41].

❖ La température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [42].

II.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimale d'un adsorbat ainsi que pour les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbat conduisant à la cinétique la plus rapide possible [43].

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes :

- **La diffusion externe :** Elle correspond au transfert du soluté, molécules de la phase liquide, de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **La diffusion interne :** Les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- **La diffusion dans les pores :** Elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores [44].

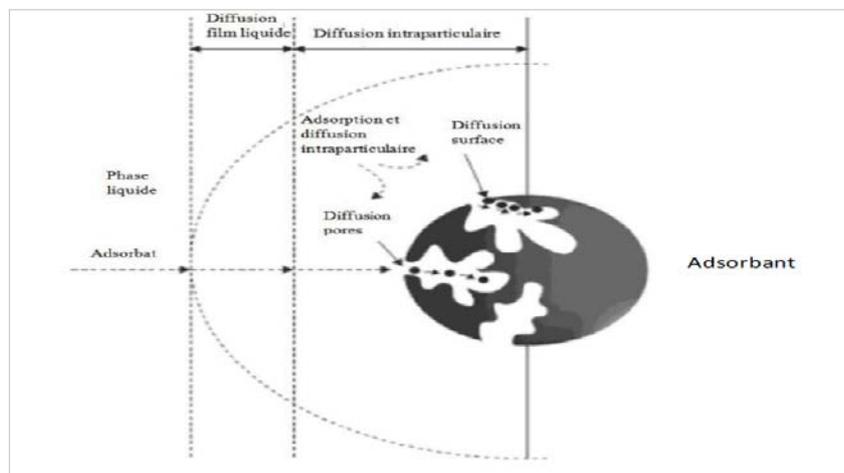


Figure II.2. Mécanisme de diffusion de l'adsorbat au sein d'un grain [45] : 1-diffusion externe, 2-diffusion interne, 3-diffusion dans les pores.

II.5. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [46,47].

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

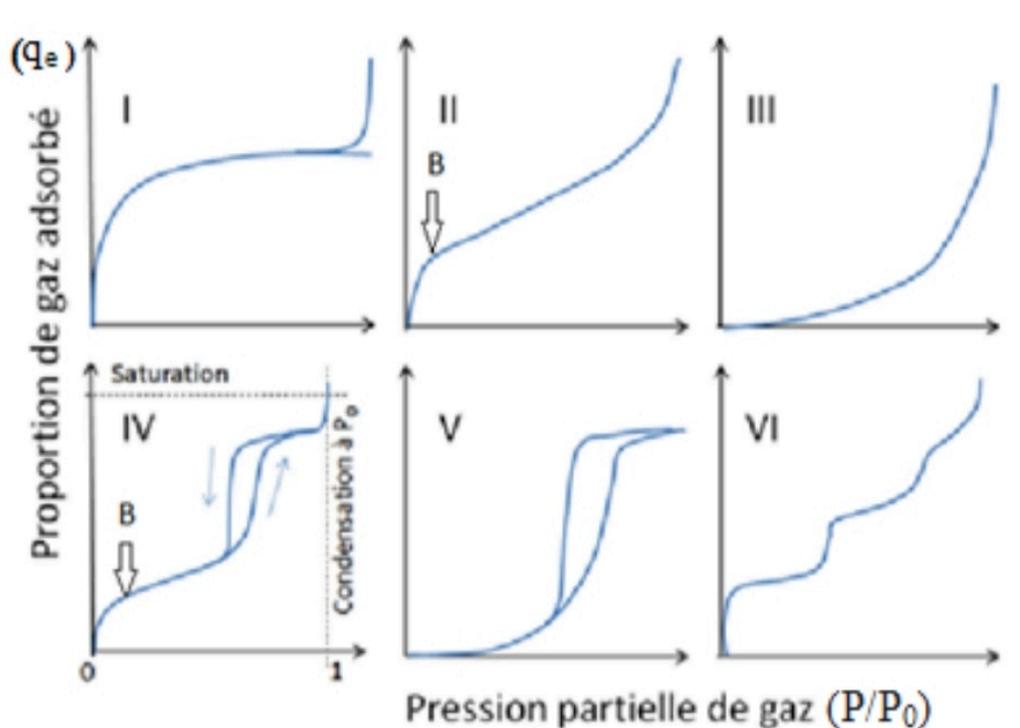


Figure II.3. Isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [48].

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

On admet généralement la classification suivante [49] :

✓ Isotherme de type I

Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation ($P/P_0=1$). Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores aux faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire.

✓ Isotherme de type II

Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

On distingue le type II qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et qui peut être obtenue pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

✓ Isotherme de type III

Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface.

✓ Isotherme de type IV

Il y a remplissage des molécules d'adsorbats et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IV) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type IV, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, mono disperses.

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

✓ Isotherme de type V

Y a remplissage des molécules d'adsorbats et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

✓ Isotherme de type VI

Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

III.1. Introduction

De nos jours, plusieurs travaux s'intéressent à l'élimination de plusieurs composants à partir de solution artificielle. Pour obtenir une solution de rejet artificiel multi composants, nous avons mélangé deux colorants textiles, la Rhodamine B et le Bleu de méthylène.

Ce chapitre sera divisé en trois parties :

- ❖ La première partie est consacrée à la synthèse et caractérisation du charbon actif et de l'adsorbant magnétique.
- ❖ La deuxième partie est réservée à l'étude de l'adsorption d'une solution simple de Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique.
- ❖ La troisième partie sera consacrée à l'étude de l'adsorption d'une solution binaire des deux colorants étudiés.

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

Cette partie a pour but de présenter les méthodes de préparation de l'adsorbant magnétique utilisé au cours de cette étude ainsi que les résultats de la caractérisation.

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

III.2.1. Préparation du charbon actif

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

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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 $170^{\circ}C$. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à $110^{\circ}C$ pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées à une granulométrie $<250\mu m$. 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.

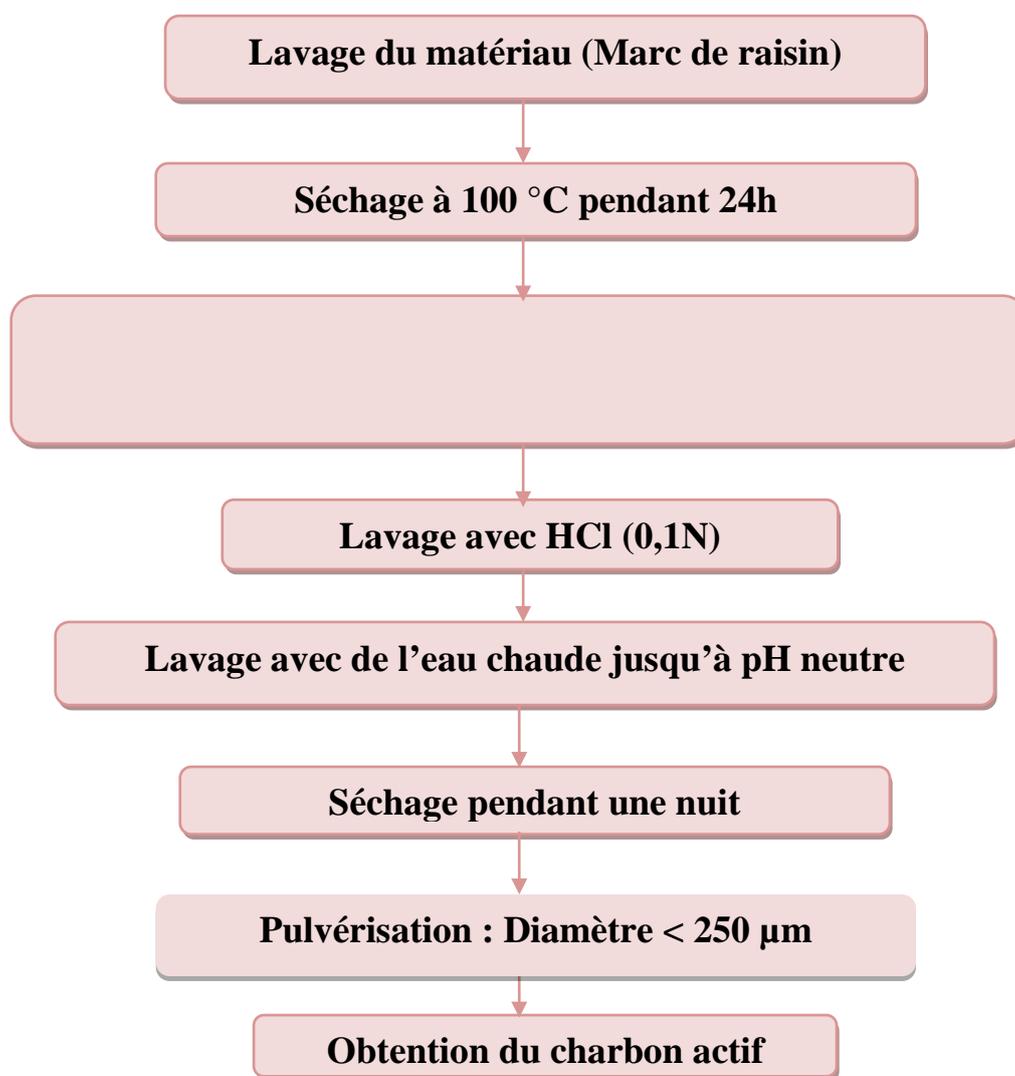


Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

III.2.2. Préparation du charbon actif magnétique

Pour préparer l'adsorbant magnétique nous avons synthétiser les nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) par la méthode de co-précipitation selon le protocole expérimentale décrit dans la littérature [50] puis on à ajouter une masse bien déterminer de charbon actif, le tout est mis sous une température et pH contrôler. On lave le matériau solide obtenu avec de l'eau distillée et on le sèche à 80°C pendant une nuit. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

III.2.3. Caractérisation de l'adsorbant magnétique

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

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

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

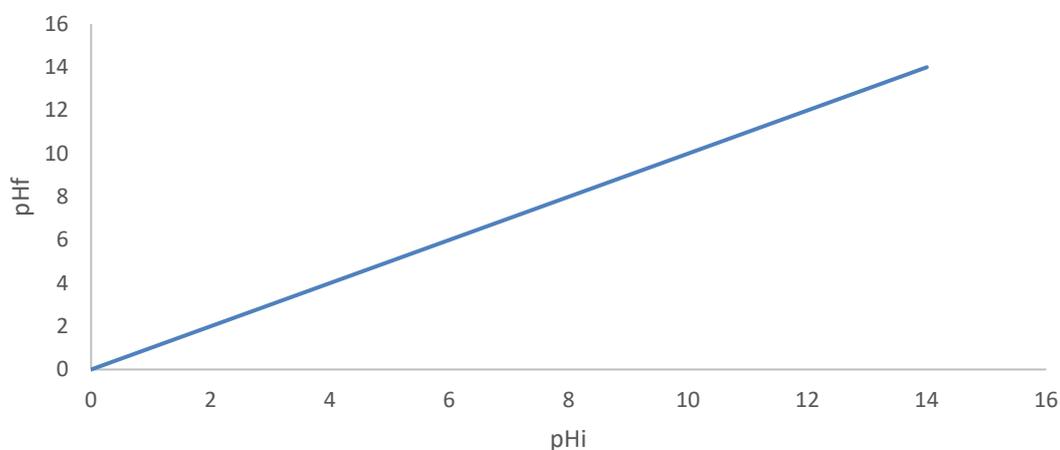


Figure III.2. Points de charge nulle pour le charbon actif magnétique.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pcz}, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pcz}, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [51,52].

III.3. Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'une étude qui a pour but l'évaluation de la capacité d'adsorption du charbon actif magnétique par deux polluants (Rhodamine B et Bleu de méthylène) dans la solution simple et comparer l'adsorption de ce dernier avec celle d'une solution binaire, pour cela L'étude de l'adsorption des deux colorants 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.

III. 3.1. Substances étudiées

Dans ce travail nous avons étudié l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène, deux colorants synthétiques largement utilisés dans les industries du textile. Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau.

III. 3.1.1. Rhodamine B

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.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la figure III.3. 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	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
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/m ³
Solubilité dans l'eau	8 à 15 g/L (20 °C)
pH	De 3 à 4

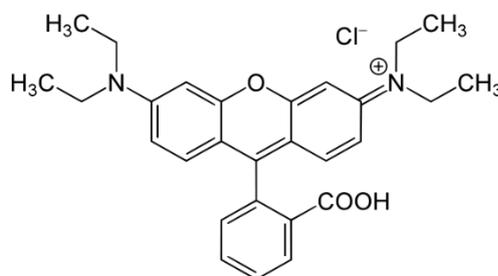


Figure III.3. Structure chimique de la Rhodamine B.

III. 3.1.2. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est (C₁₆H₁₈N₃SCl) et sa masse molaire est de 319,85 mol/g (tableau III.2). C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure III.4 [53,54].

Tableau III.2. Quelques caractéristiques du Bleu de méthylène.

Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$
Masse moléculaire	319,85
λ_{max}	665
Etat	En poudre
Caractéristique chimique	Colorant cationique
Couleur	Bleu
Odeur	Sans odeur
Densité apparente	250 kg/m^3
Solubilité dans l'eau	50 g/l eau à 20 °C 10 g/l éthanol à 20 °C

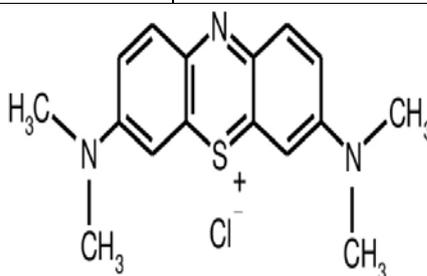


Figure III.4. Structure chimique du Bleu de méthylène

III.3.2. Dosage par spectrophotométrie

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

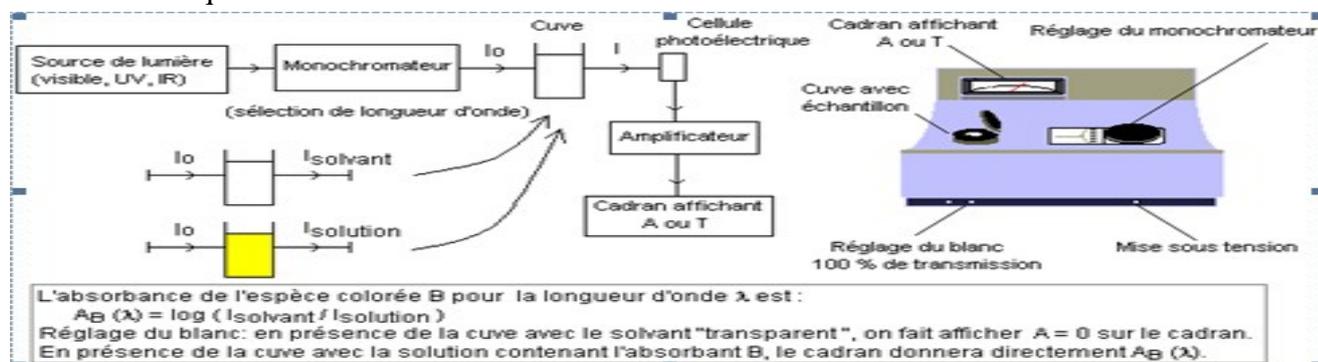


Figure III.5. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Le spectrophotomètre est constitué :

- D'une source lumineuse poly chromatique (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 [41].

III.3.2.1. Loi d'absorption

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

❖ Loi de Beer-Lambert

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

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

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

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.3.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage du Rhodamine B et Bleu de méthylène

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Bleu méthyle et Rhodamine par spectrophotométrie (SPECORD 210 PLUS UV-Vis) ; un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 666 nm pour Blue méthyle et 554 nm pour Rhodamine B.

Pour tous les composés étudiés ; 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.

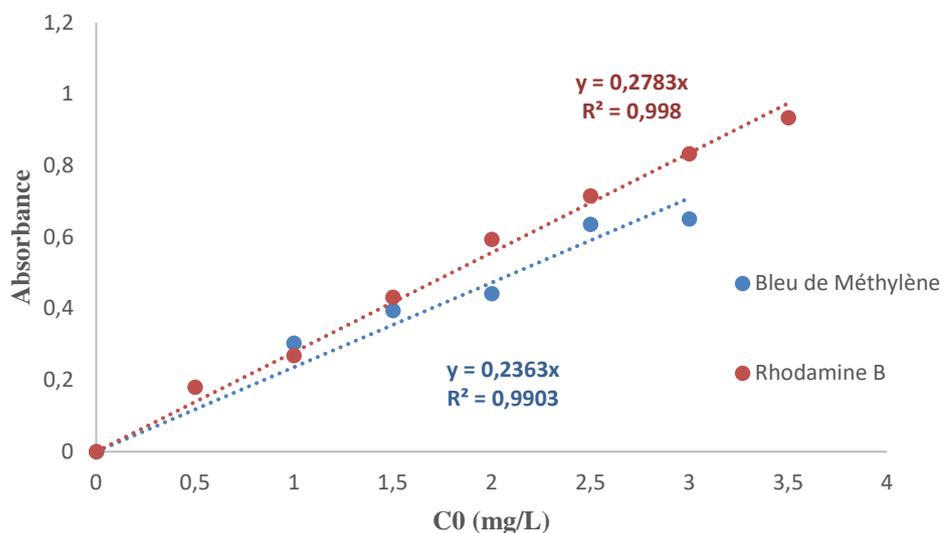


Figure III.6. Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène et Rhodamine B.

On constate que les courbes sont des droites avec des coefficients de corrélations égale à 0,99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation, $A = 0,2783C$ pour déterminer la concentration en Rhodamine B (RhB) d'une solution donnée et on utilise l'équation, $A = 0,2363C$ pour déterminer la concentration en Bleu de méthylène (BM) d'une solution donnée.

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

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

Dans notre présent travail, on a étudié l'influence de ces facteurs sur l'adsorption de Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique précédemment préparé. L'étude a été menée en mode discontinu (système batch). La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) est donnée par la relation suivante :

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

Où :

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

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

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant (g).

III. 3.4.1. Effet du temps d'équilibre

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

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

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

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure III.7.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

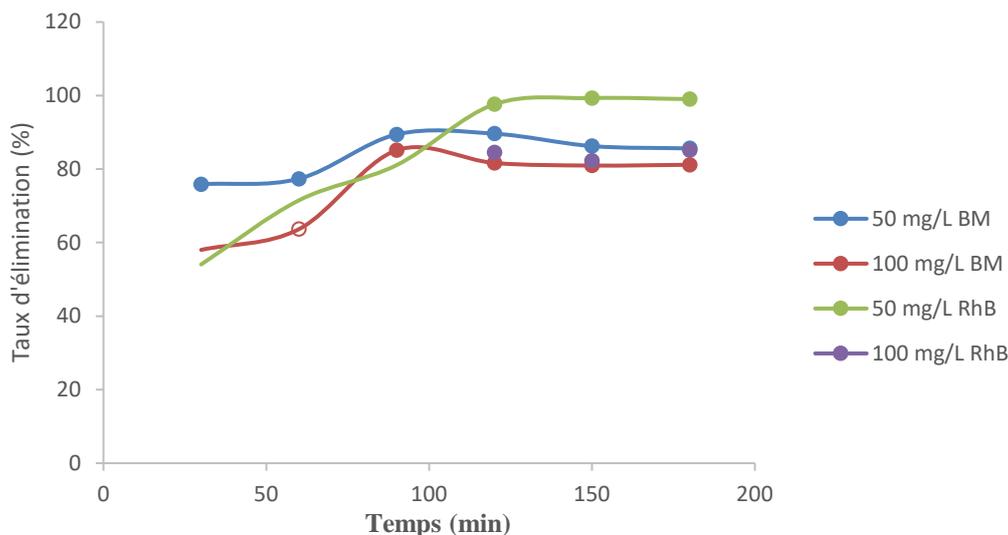


Figure III.7. Taux d'élimination du RhB et BM en fonction du temps.

La figure III.7 illustre les résultats obtenus pour l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène. Cette figure montre que l'équilibre est atteint assez rapidement. On peut voir que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation où il ne change plus, montrant que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre.

III. 3.4.2. Effet de la dose

Un autre facteur influençant les propriétés de l'adsorption est la dose du charbon actif magnétique, car il détermine le degré d'adsorption et le coût de l'adsorbant de chaque unité de la solution traitée ; on prend 25ml d'une solution de RhB et BM à des concentrations de 50 mg/L et 100 mg/L, qui ont été mélangés et agités respectivement avec 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,2, 2, 0,075 et 4 g/L pendant un temps déterminé préalablement pour les deux colorants. 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.8.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

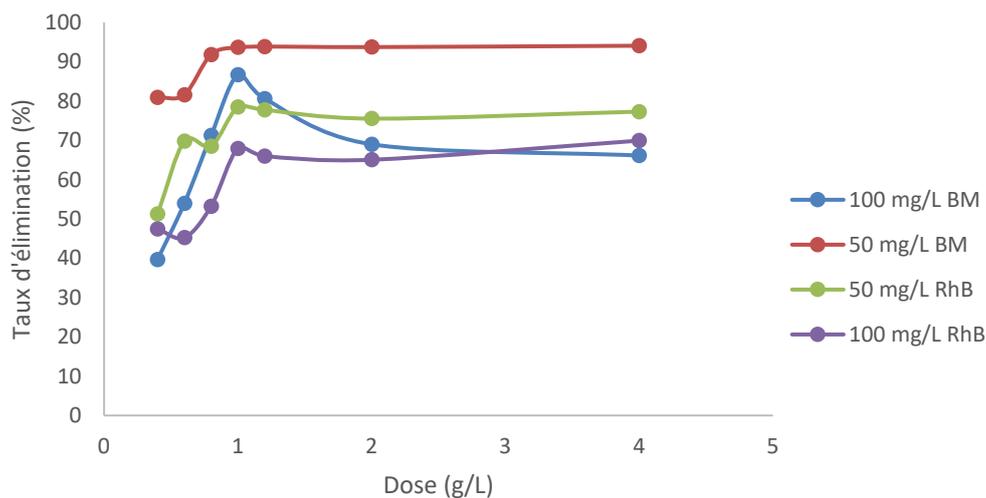


Figure III.8. Taux d'élimination du RhB et BM en fonction de la dose du charbon actif magnétique.

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

III. 3.4.3. 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 adsorbants avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négative pour les adsorbants avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [55]. Nous avons étudié cinq valeurs de pH pour l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène à des concentrations initiales de 100 mg/L, 150 mg/L et 50mg /L, et 100 mg/L, respectivement. Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction du pH sont représentés dans la figure III.9.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

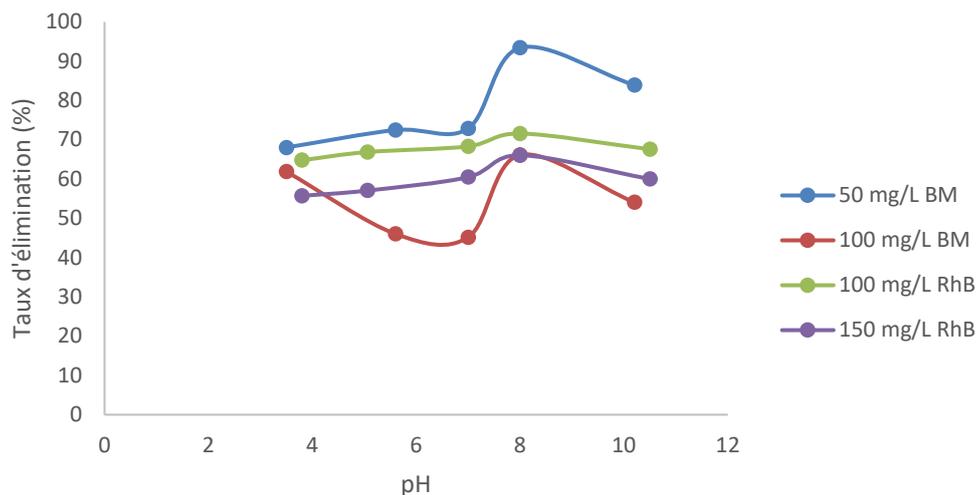


Figure III.9. Taux d'élimination du Rh B et BM en fonction du pH.

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

III. 3.4.4. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du Rhodamine B et du Bleu de méthylène par l'adsorbant étudié. Des flacons contenant 25 mL de solution à des concentrations 100 mg/L, 150 mg/L et 50mg/L, et 100 mg/L, des deux colorants respectivement, auxquelles nous avons ajouté la dose trouvée, l'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à différentes températures (298, 308 et 318 K) pour chaque concentration, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis filtré et analysé par spectrophotométrie. Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction de la température sont représentés graphiquement sur la figure III.10.

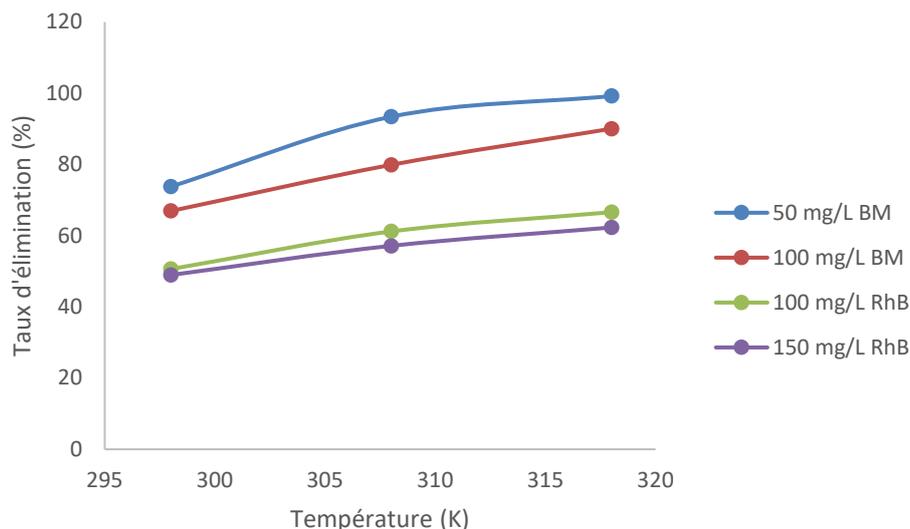


Figure III.10. Effet de la température sur l'adsorption du Rh B et BM.

La figure III.9. Montre que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la température pour les deux colorants. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption.

III. 3.4.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'autres données sur les paramètres thermodynamique liées au processus d'adsorption comme la variation de l'enthalpie ΔH^0 , l'entropie ΔS^0 et l'énergie libre ΔG ; sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le phénomène 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 [56,57].

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 [58,59]. 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).

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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

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

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

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

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

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

Où :

ΔH : Enthalpie (KJ/mole).

ΔS : Entropie (KJ/mole)

ΔG : Energie libre (KJ/mole)

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

T : Température(K)

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Les résultats sont représentés dans la figure III.11 et résumés dans le tableau III.3.

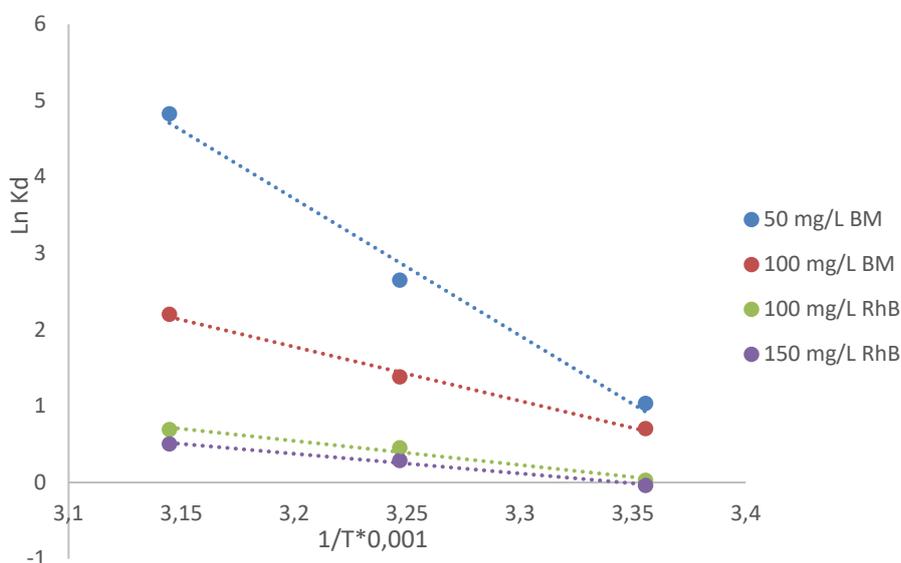


Figure III.11. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) * 0,001$ pour l'adsorption du RhB et BM par le charbon actif magnétique.

Tableau III.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du RhB et BM

	Concentration (mg/L)	Equation	$\Delta G(\text{kJ/mol})$			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
			298 °K	308 °K	318 °K		
Rhodamine B	100	$R^2= 0,9778$	0,0	1,1652	1,8	0,026	,5339
	150	$R^2= 0,9894$	-0,1038	0,7368	1,32743	0,021	,8362
Bleu de méthylène	50	$R^2= 0,9893$	2,563	6,	12,753	0,149	0,5
	100	$R^2= 0,9778$	1,	3,532	5,82	0,	0,203

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption des deux colorants (RhB et BM) sur le charbon actif magnétique est spontanée puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol [60- 62]. Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie sont positives, elles montrent la nature endothermique du processus d'adsorption, avec un système adsorbat-adsorbant beaucoup moins ordonné ($\Delta S > 0$). L'élimination du RhB et BM sont de nature physique car les valeurs de la variation de l'enthalpie ΔH° est inférieur à 50 kJ/mol.

III.3.5. Isotherme d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène

En général, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'optimisation et le design des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption. Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [63,64].

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).

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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 des deux colorants, 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 des deux colorants par l'adsorbant étudié sont représentés graphiquement sur la figure III.12.

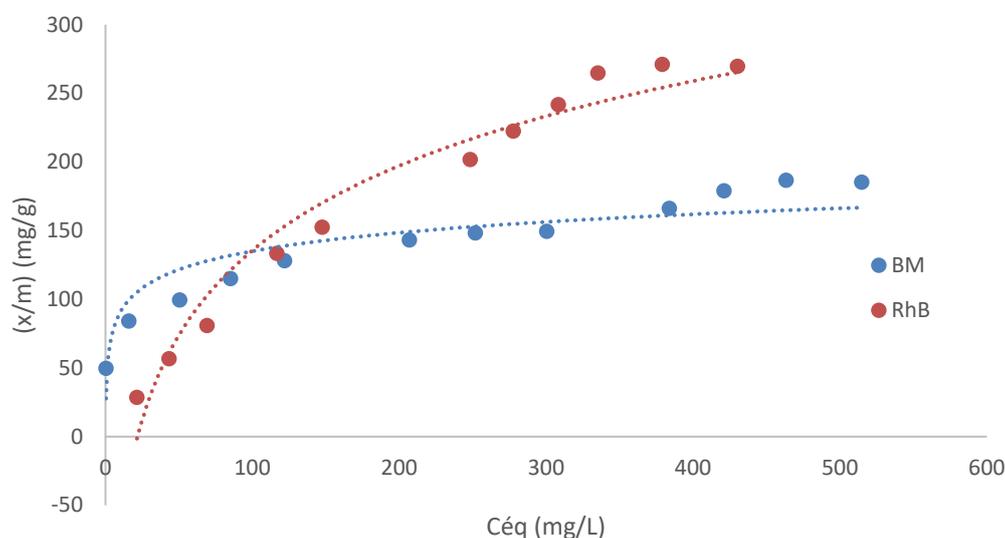


Figure III.12. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B et Blue Méthylène sur le charbon actif magnétique.

En utilisant la classification l'IUPAC, ces isothermes sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [12].

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

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

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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 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 [1].

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur la figure III.13 et III.14 respectivement. Les paramètres d'adsorption relatives indiqués dans le tableau III.4, 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.

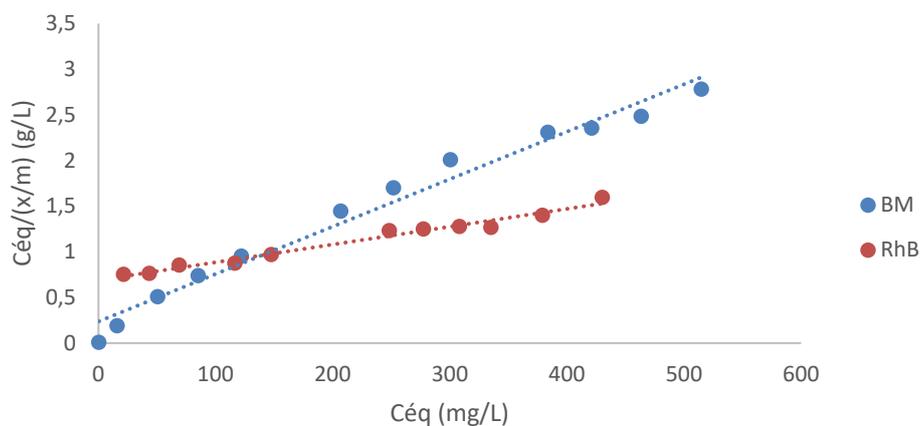


Figure III.13. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

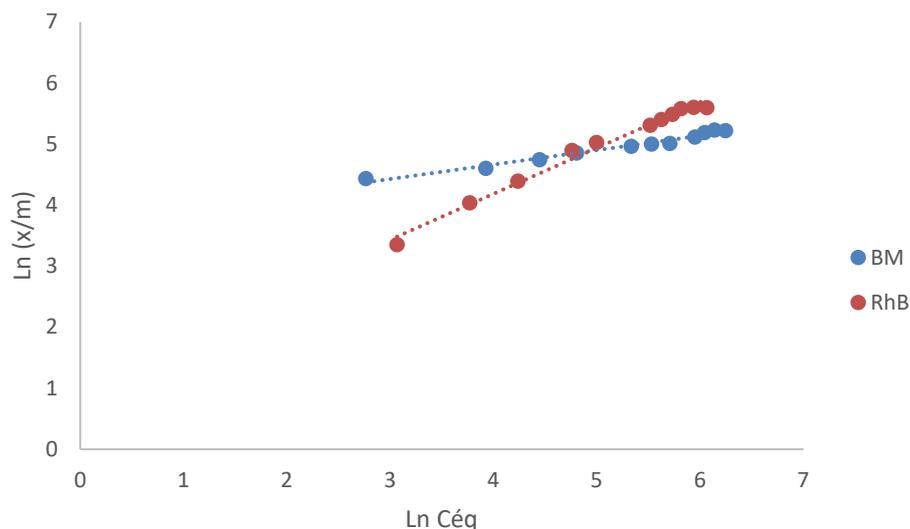


Figure III.14. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B.

Tableau III.4. Valeurs des paramètres des isothermes Langmuir et Freundlich pour l'élimination du Bleu de méthylène et Rhodamine B par le charbon actif magnétique.

	Paramètres du modèle de Langmuir			Paramètres du modèle de Freundlich		
Rhodamine B	Equation de Langmuir :			Equation de Freundlich :		
			R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
	500	0,003	0,977	1,30	3,25	0,9876
Bleu de méthylène	Equation de Langmuir :			Equation de Freundlich :		
	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
	192,3	0,021	0,978	4,23	41,22	0,9752

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 des coefficients de corrélation $R^2 > 0,97$. Ce qui signifie que l'adsorption se produit sur une monocouche de surface homogène sans aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

La valeur de l'exposant $1/n$ de l'équation de Freundlich est inférieure à l'unité, elle est de 0,7688 et 0,2363 pour Rhodamine B et Bleu de méthylène. 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 et Bleu de méthylène [12].

III.3.6. Etude cinétique d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène

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

✚ Le modèle de pseudo-premier-ordre :

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

✚ Le modèle de pseudo-second-ordre :

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

✚ Le modèle de la diffusion intra particulaire :

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

Avec :

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

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

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

t : Temps de contact (min).

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

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

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

Les trois modèles cinétiques sont représentés dans les figures (III.15, III.16 et III.17), ainsi que les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.5.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

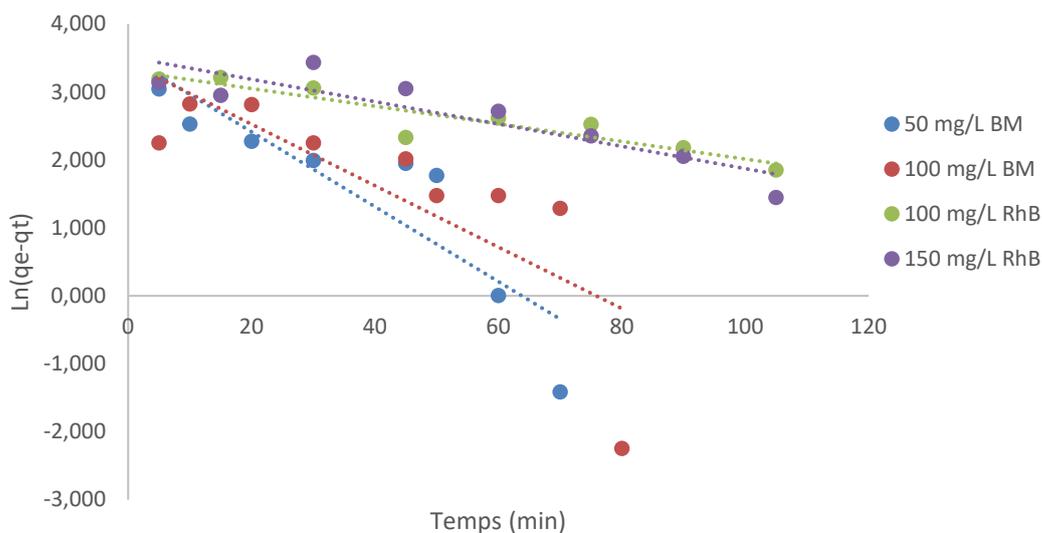


Figure III.15. Courbe cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B sur le charbon actif magnétique.

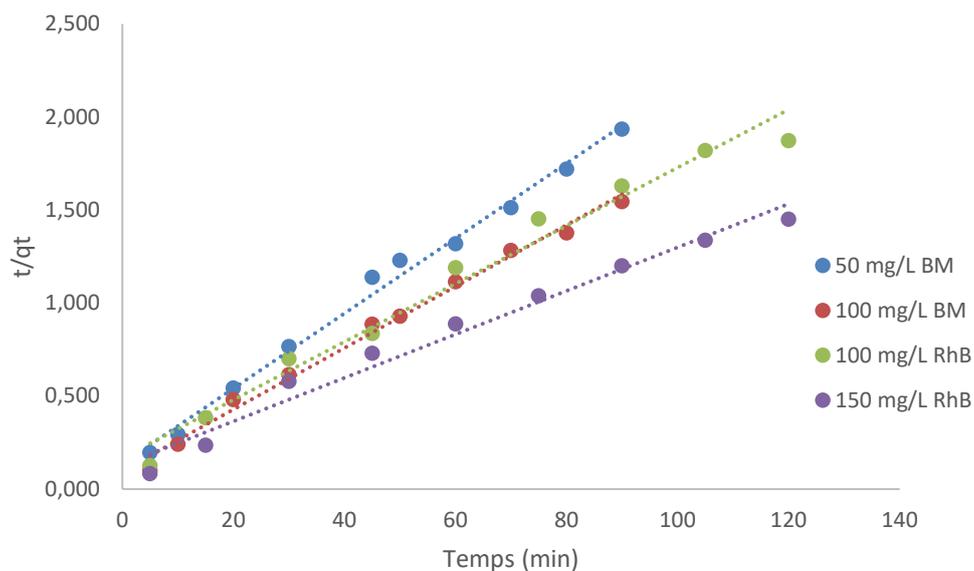


Figure III.16. Courbe cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B sur le charbon actif magnétique.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

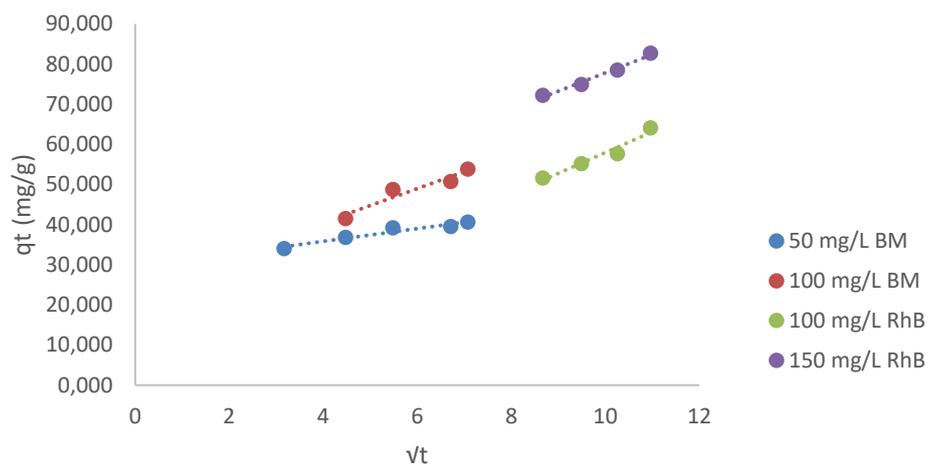


Figure III.17. Courbe de cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du Bleu de méthylène et Rhodamine B par le charbon actif magnétique.

Tableau III.5. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène sur du charbon actif magnétique.

		Rhodamine B		Bleu de méthylène	
		100	150	50	100
C_0 (mg/L)		100	150	50	100
$q_{e(exp)}$ (mg/g)		64,068	82,734	46,60	58,22
Pseudo 1 ^{er} ordre	$q_{e(ccal)}$ (mg/g)	27,369	33,602	33,62	30,85
	K_1 (min ⁻¹)	0,0056	0,0071	0,1268	0,104
	R^2	0,8631	0,8034	0,7829	0,6094
Pseudo 2 ^{eme} ordre	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	64,102	85,47	49,50	60,60
	K_2 (g/mgmin)	0,0079	0,001	0,0029	0,0027
	R^2	0,9776	0,9764	0,9925	0,9922
Diffusion intraparticulaire	K_{int}	5,1709	4,575	1,5866	4,2207
	C	6,2836	32,093	29,499	23,674
	R^2	0,9498	0,9833	0,9396	0,921

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

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} pour les deux colorants (tableau III.5).

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 0,97.

D'après les résultats présentés dans le tableau III.5 et tracés dans la figure III.17, nous pouvons voir qu'il existe une droite avec un bon ajustement (valeurs R^2 plus élevées) qui ne passe pas par l'origine, ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire ne contrôle pas le processus d'adsorption conformément aux valeurs de C positives ($C \neq 0$), qui donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite pour les deux colorants 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 droites [62].

III.4. Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution binaire

La plupart des rejets industriels sont constitués de plusieurs composants. Pour s'approcher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le Rhodamine B (RhB) et le Bleu de méthylène (BM), pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

III.4.1. Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire

Pour savoir si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant, nous avons analysée par spectrophotométrie UV/Visible une solution du mélange binaire de concentration 10 mg/L de chaque colorant, dans le domaine de longueur d'onde compris entre 400 et 700 nm.

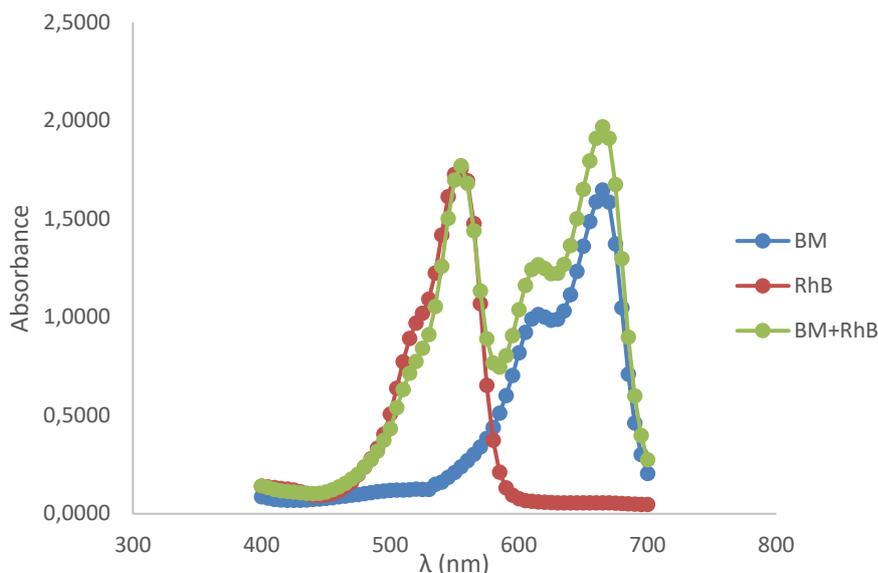


Figure. III.18. Spectres d'absorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires (C Initial en colorant=10mg/L).

La figure III. 18 montre les spectres d'absorption le Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simple et binaire. Un recouvrement des spectres est observé. Les maximums des absorbances des colorants le Rhodamine B et Bleu de méthylène dans leur solution simple ont été obtenus à 554 et 666 nm, respectivement. Le recouvrement des spectres des deux colorants montre l'interférence entre le spectre du premier colorant et le spectre du deuxième colorant ainsi que leur concentration ne peut pas être déterminée par une mesure directe de leur absorbance dans le mélange et par conséquent ce n'est pas possible de déterminer la quantité des deux colorants dans le mélange binaire. Pour résoudre ce problème, la méthode spectrophotométrique de la première dérivée est utilisée pour l'analyse simultanée des colorants dans le mélange binaire. La méthode de la première dérivée sert à déterminer la longueur d'onde où l'influence de l'autre colorant est minimale. Le tableau III.6 montre les résultats par la méthode de la première dérivée du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires avec leurs longueurs d'onde.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Tableau III.6. Résultats de la méthode de la première dérivée pour le Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires

Bleu de méthylène		Rhodamine B		Bleu de méthylène + Rhodamine B	
λ	$dA/d\lambda$	λ	$dA/d\lambda$	λ	$dA/d\lambda$
400	-0,0013	400	-0,0006	400	-0,0017
405	-0,0012	405	-0,0009	405	-0,0020
410	-0,0008	410	-0,0008	410	-0,0011
415	-0,0003	415	-0,0007	415	-0,0009
420	0,0000	420	-0,0010	420	-0,0005
425	0,0002	425	-0,0017	425	-0,0007
430	0,0003	430	-0,0020	430	-0,0007
435	0,0004	435	-0,0014	435	-0,0003
440	0,0005	440	-0,0005	440	0,0003
445	0,0006	445	0,0006	445	0,0015
450	0,0007	450	0,0016	450	0,0021
455	0,0008	455	0,0028	455	0,0029
460	0,0008	460	0,0040	460	0,0038
465	0,0008	465	0,0052	465	0,0045
470	0,0009	470	0,0071	470	0,0048
475	0,0009	475	0,0076	475	0,0075
480	0,0010	480	0,0085	480	0,0071
485	0,0009	485	0,0107	485	0,0088
490	0,0007	490	0,0144	490	0,0111
495	0,0005	495	0,0205	495	0,0116
500	0,0003	500	0,0262	500	0,0216
505	0,0001	505	0,0270	505	0,0185
	0,0003	510	0,0236	510	0,0165
515	0,0006	515	0,0156	515	0,0122
520	-0,0002	520	0,0103	520	0,0133
530			0,0267	530	
535	0,0024	535	0,0388	535	0,0412
540	0,0048	540	0,0390	540	0,0487

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

545	0,0049	545	0,0226	545	0,0388
550	0,0058	550	0,0058	550	0,0147
555	0,0064	555	-0,0124	555	-0,0178
560	0,0065	560	-0,0435	560	-0,0485
565	0,0073	565	-0,0815	565	-0,0611
570	0,0089	570	-0,0830	570	-0,0487
575	0,0110	575	-0,0560	575	-0,0247
580	0,0146	580	-0,0325	580	-0,0040
585	0,0179	585	-0,0161	585	0,0114
590	0,0204	590	-0,0074	590	0,0206
595	0,0230	595	-0,0036	595	0,0264
600	0,0208	600	-0,0017	600	0,0247
605	0,0137	605	-0,0009	605	0,0163
610	0,0045	610	-0,0006	610	0,0048
615	-0,0024	615	-0,0004	615	-0,0038
620	-0,0035	620	-0,0003	620	-0,0052
625	0,0011	625	-0,0002	625	0,0003
630	0,0084	630	-0,0001	630	0,0092
635	0,0167	635		635	0,0191
640	0,0235	640	0,0000	640	0,0273
645	0,0258	645	0,0000	645	0,0299
650		650	0,0000	650	
	0,0201	655		655	0,0228
	-0,0123	665		665	-0,0118
670	-0,0425	670	-0,0002	670	-0,0472
675		675	-0,0003	675	-0,0751
	-0,0675	680	-0,0004	680	-0,0799
685	-0,0496	685		685	-0,0599
690	-0,0324	690	-0,0002	690	-0,0403
695	-0,0190	695	-0,0001	695	-0,0246
700	0,0003	700	0,0001	700	0,0004

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Ces résultats de la première dérivée du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires montrent que, le Rhodamine B peut être déterminé à 525 nm en présence du Bleu de méthylène ou la variation de l'absorbance de ce dernier est égale à zéro et le Bleu de méthylène peut être déterminé à 660 nm en présence du Rhodamine B ou la variation de l'absorbance de ce dernier est égale à zéro.

III.4.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Chaque colorant a été dosé à 525 et 660 nm, respectivement. Ce qui fait que le Rhodamine B et Bleu de méthylène disposent de deux courbes d'étalonnage, chacun. Le tracé de ces deux courbes est représenté sur la figure III.21.

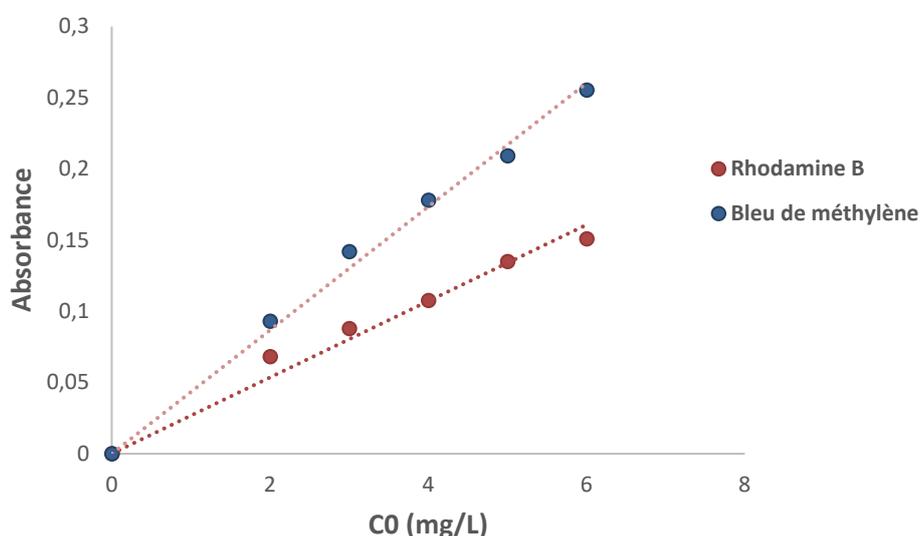


Figure III.19. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B à 525 nm et Bleu de méthylène à 660nm.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 pour les deux colorants dans le mélange, représentant ainsi un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A=0,0268 C$ pour déterminer la concentration en rhodamine B et l'équation $A=0,0434 C$ pour le bleu méthylène dans le mélange binaire.

Pour vérifier l'exactitude de la méthode de la première dérivée pour la détermination de la concentration restante des colorants dans le mélange, on a fait varier les concentrations des colorants dans le mélange et les résultats sont presque identiques à ceux trouvés auparavant, l'erreur étant petite.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Le tableau III.7 résume les résultats de la récupération, l'erreur et la moyenne des erreurs pour toutes les variations faites de concentrations des colorants dans le mélange tel :

$$\text{Récupération (\%)} = \frac{C_m}{C_t} \times 100 \quad (\text{Eq.13})$$

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{C_t - C_m}{C_t} \times 100 \quad (\text{Eq.14})$$

$$C(\%) = \frac{\sum_{j=1}^n c_t}{N} \times 100 \quad (\text{Eq.15})$$

Où C est la moyenne des erreurs en % entre les concentrations théoriques (C_t) et les concentrations mesurées (C_m).

Tableau II. 7. Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans le mélange binaire.

Concentration théorique (mg/L)		Concentration mesurée (mg/L)		Récupération (%)		Erreur (%)		
C (RhB)	C (BM)	C (RhB)	C (BM)	C (RhB)	C (BM)	C (RhB)	C (BM)	
6	4	5,22	4,41	87,08	110,36	-12,92	10,36	
6	6	6,38	5,82	106,25	96,94	6,25	-3,06	
8	6	7,87	5,51	98,35	91,82	-1,65	-8,18	
6	10	6,38	10,07	106,29	100,74	6,29	0,74	
6	12	5,90	11,06	98,26	92,20	-1,74	-7,80	
4	6	4,11	6,33	102,86	105,53	2,86	5,53	
8	6	8,92	6,89	111,47	114,86	11,47	14,86	
10	6	9,56	5,92	95,61	98,69	-4,39	-1,31	
12	6	11,12	5,71	92,69	95,08	-7,31	-4,92	
4	4	4,01	4,71	100,13	117,74	0,13	17,74	
8	8	7,74	8,41	96,81	105,18	-3,19	5,18	
12	12	11,05	11,15	92,09	92,88	-7,91	-7,12	
						C (%)	1,01	1,84

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Comme on peut le constater dans le tableau II.7, les valeurs des R (%) pour les deux colorants dans le mélange binaire sont dans la gamme de 87,08% à 114,86% et la moyenne des erreurs de 1,01 et 1,84 % pour du Rhodamine B et Bleu de méthylène, respectivement.

Par conséquent, on peut dire que la quantité du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans le mélange binaire peut être déterminée assez exactement par la méthode de la première dérivée, et on peut appliquer cette méthode pour l'analyse d'autres mélanges de colorants malgré le recouvrement partiel de leurs spectres.

III.4.3. Effet de la concentration initiale des deux colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire

Dans cette partie, l'effet de la concentration initiale du Bleu de méthylène et le Rhodamine B dans le mélange binaire a été étudié pour différentes concentrations et comparé aux résultats trouvés dans les solutions à soluté unique. Dans la première partie, la concentration initiale du Rhodamine B est variée de 50 à 200 mg/L tandis que la concentration du Bleu de méthylène est tenue constante à 0, 50, 100, 150, et 200 mg/L.

Dans la deuxième partie, la concentration initiale est du Rhodamine B variée de 50 à 200 mg/L tandis que la concentration du Bleu de méthylène est tenue constante à 0, 50, 100, 150, et 200 mg/L.

Pour cela, des volumes de 25 ml sont prélevés de la solution concernée de concentrations connues et mentionnés ci-dessus pour le mélange du Bleu de méthylène et du Rhodamine B à pH égale à 8 et mélangés avec 25 mg de charbon actif magnétique à température constante. L'ensemble est agité pendant 90 min.

La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse, pendant 20 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

Tableau III.8. Résultats de l'adsorption du Rhodamine B en absence et en présence du Bleu de méthylène.

Co (RhB) (mg/L)	Co (BM) (mg/L)	Céq (RhB) (mg/L)	Céq (BM) (mg/L)	Céq(t) (mg/L)	qe (RhB) (mg/g)	qe (BM) (mg/g)	qe(t) (mg/g)	(%) (RhB)	(%) (BM)	(%) t
50	0	1,28	0	1,28	48,72	0	48,72	97,43	0	97,43
100	0	5,96	0	5,96	94,04	0	94,04	94,04	0	94,04
150	0	17,75	0	17,75	132,25	0	132,25	88,16	0	88,16
200	0	48,06	0	48,06	151,94	0	151,94	75,97	0	75,97
50	50	12,39	7,65	20,04	37,61	42,35	79,96	75,22	84,70	79,96
100	50	16,23	10,02	26,25	83,77	39,98	123,75	83,77	79,95	81,86
150	50	18,58	11,47	30,06	131,42	38,53	169,94	87,61	77,05	82,33
200	50	21,38	13,20	34,58	178,62	36,80	215,42	89,31	73,59	81,45
50	100	21,53	13,29	34,82	28,47	86,71	115,18	56,94	86,71	71,82
100	100	22,49	13,89	36,38	77,51	86,11	163,62	77,51	86,11	81,81
150	100	22,74	14,04	36,77	127,26	85,96	213,23	84,84	85,96	85,40
200	100	26,40	16,30	42,70	173,60	83,70	257,30	86,80	83,70	85,25
50	150	13,69	8,45	22,14	36,31	141,55	177,86	72,62	94,36	83,49
100	150	16,63	10,27	26,90	83,37	139,73	223,10	83,37	93,15	88,26
150	150	32,70	20,19	52,89	117,30	129,81	247,11	78,20	86,54	82,37
200	150	35,30	21,80	57,10	164,70	128,20	292,90	82,35	85,47	83,91
50	200	23,07	14,25	37,32	26,93	185,75	212,68	53,86	92,88	73,37
100	200	24,19	14,94	39,13	75,81	185,06	260,87	75,81	92,53	84,17
150	200	24,38	24,38	48,77	125,62	175,62	301,23	83,74	87,81	85,78
200	200	24,79	24,79	49,58	175,21	175,21	350,42	87,60	87,60	87,60

Tableau III.9. Résultats de l'adsorption du Bleu de méthylène en absence et en présence du Rhodamine B.

Co (BM) (mg/L)	Co (RhB) (mg/L)	Céq (BM) (mg/L)	Céq (RhB) (mg/L)	Céq(t) (mg/L)	qe (BM) (mg/g)	qe (RhB) (mg/g)	qe(t) (mg/g)	(%) (BM)	(%) (RhB)	(%) t
50	0	2,28	0	2,28	47,72	0	47,72	95,45	0	95,45
100	0	6,23	0	6,23	93,77	0	93,77	93,77	0	93,77
150	0	9,08	0	9,08	140,92	0	140,92	93,95	0	93,95
200	0	13,71	0	13,71	186,29	0	186,29	93,15	0	93,15
50	50	9,81	15,89	25,70	40,19	34,11	74,30	80,38	68,22	74,30
100	50	9,97	16,14	26,11	90,03	33,86	123,89	90,03	67,72	78,87
150	50	12,39	20,07	32,47	137,61	29,93	167,53	91,74	59,86	75,80
200	50	14,10	22,83	36,93	185,90	27,17	213,07	92,95	54,34	73,65
50	100	12,27	19,88	32,15	37,73	80,12	117,85	75,45	80,12	77,79

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

100	100	14,77	23,92	38,69	85,23	76,08	161,31	85,23	76,08	80,65
150	100	21,29	34,47	55,76	128,71	65,53	194,24	85,81	65,53	75,67
200	100	22,27	36,06	58,34	177,73	63,94	241,66	88,86	63,94	76,40
50	150	6,82	11,04	17,87	43,18	138,96	182,13	86,36	92,64	89,50
100	150	12,10	19,59	31,69	87,90	130,41	218,31	87,90	86,94	87,42
150	150	14,35	23,25	37,60	135,65	126,75	262,40	90,43	84,50	87,47
200	150	14,70	23,81	38,51	185,30	126,19	311,49	92,65	84,13	88,39
50	200	8,38	13,57	21,95	41,62	186,43	228,05	83,24	93,22	88,23
100	200	15,06	24,39	39,45	84,94	175,61	260,55	84,94	87,80	86,37
150	200	16,29	26,38	42,67	133,71	173,62	307,33	89,14	86,81	87,97
200	200	22,63	36,64	59,27	177,37	163,36	340,73	88,69	81,68	85,18

D'après les tableaux III.8 et III.9, on remarque que lorsqu'on fixe la concentration du colorant 1 (Bleu de méthylène ou Rhodamine B), la capacité d'adsorption du colorant 2 (Bleu de méthylène ou Rhodamine B, respectivement) augmente avec la concentration initiale. Par contre, la capacité d'adsorption du colorant 1 (Bleu de méthylène ou Rhodamine B, respectivement), dont la concentration initiale a été maintenue constante, diminue.

III.4.4. Description de l'adsorption en mode binaire et en mode mono-soluté

L'interaction de deux composants dans un mélange binaire pourrait être évaluée par le rapport de la capacité d'adsorption d'un composant dans la solution binaire au même composant lorsqu'il est seul [65]. Dans le système multi-composants, il faut tenir compte de trois types d'effets, à savoir : synergique, antagonisme et non-interaction [66]. Si $(Q_t)_B$ est la quantité d'un colorant adsorbée dans le mélange et $(Q_t)_S$ sa quantité adsorbée lorsqu'il est seul dans la solution alors :

$$FC = \frac{(Q_t)_B}{(Q_t)_S} \quad (\text{Eq.14})$$

Où FC s'appelle le Facteur de compétition.

1. $\frac{(Q_t)_B}{(Q_t)_S}$, l'effet du composant dans la solution mixte est supérieur à son effet individuel et l'adsorption est favorable.

Chapitre III : Étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique dans la solution simple et binaire

2. $\frac{(Q_t)_B}{(Q_t)_S}$, l'effet du composant dans la solution mixte est inférieur à son effet individuel et l'adsorption est réduite.

3. $\frac{(Q_t)_B}{(Q_t)_S}$, l'effet du mélange de composant en solution n'est ni plus ni moins que celle de son effet individuel.

L'évolution de ce rapport est présentée dans le tableau III.10.

Tableau III.10. Facteur de compétition (FC) dans le système binaire pour BM et RhB.

RhB en présence du BM à différentes concentrations				
Co (RhB) (mg/L)	Co (BM) (mg/L)	qe(RhB) Binaire (mg/g)	qe (RhB)simple (mg/g)	Facteur de compétition (FC)
50	50	37,61	28,55	1,32
50	100	32,92	28,55	1,15
50	150	36,31	28,55	1,27
50	200	32,77	28,55	1,15
BM en présence du RhB à différentes concentrations				
Co (BM) (mg/L)	Co (RhB) (mg/L)	qe(BM) Binaire (mg/g)	qe (BM)simple (mg/g)	Facteur de compétition (FC)
50	50	40,19	49,60	0,81
50	100	37,73	49,60	0,76
50	150	43,18	49,60	0,87
50	200	41,62	49,60	0,84

Conclusion générale

Cette étude vise à valoriser un déchet végétal en préparant un charbon actif magnétique à partir de marc de raisin par la méthode de co-précipitation in situ, un matériau hybride composé de nanoparticules d'oxyde de fer combinées avec un charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique à 40% selon un protocole approprié au sein du laboratoire de recherche SEA2M, en l'utilisant dans le processus d'adsorption pour l'élimination des polluants organiques (colorants) présents dans une solution de rejet artificiel contenant un mélange de deux colorants textiles (Rhodamine B et Bleu de méthylène).

Dans un premier temps, nous avons évalué la capacité d'adsorption des deux colorants dans une solution simple. Cette étude a montré que l'adsorbant magnétique est capable d'adsorber efficacement ces polluants.

L'étude des paramètres thermodynamiques a montré que le processus d'adsorption des deux colorants (RhB et BM) sur le charbon actif magnétique est spontanée puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol, et endothermique avec un $\Delta H^\circ > 0$.

Les isothermes d'adsorption obtenues pour le charbon actif magnétique des deux colorants est de type L, et les résultats de la modélisation nous a permis, de montrer que les deux modèles de Langmuir et de Freundlich simulent parfaitement le procédé d'adsorption des deux colorants (Rhodamine B et Bleu de méthylène) avec des coefficients de détermination $R^2 > 0,97$.

L'étude cinétique des deux colorants s'accorde parfaitement avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec un bon coefficient de corrélation.

Dans l'étude de l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans une solution binaire, les valeurs de longueurs d'onde du RhB et BM sont 525 et 660 nm respectivement, ont été déterminées par la méthode de la première dérivée. La capacité d'adsorption du colorant 1 (Bleu de méthylène ou Rhodamine B, respectivement) est affectée par la capacité d'adsorption du colorant 2 (Bleu de méthylène ou Rhodamine B, respectivement), de plus, la capacité d'adsorption des deux colorants dans la solution simple est plus importante que dans la solution binaire, car les deux colorants en mélange rentrent en compétition vis-à-vis des

Conclusion générale

sites actifs d'adsorbant magnétique où ils peuvent exister encore d'autres éventuelles interactions adsorbat/co-adsorbat. Ces interactions de deux composants dans un mélange binaire ont été évaluées par le rapport de la capacité d'adsorption d'un composant dans la solution binaire au même composant lorsqu'il est seul. Les résultats montrent que la présence du Bleu de méthylène entrave la fixation du Rhodamine B.

Références bibliographiques

- [1] Sofia F. Soares, Tânia R. Simões, Tito Trindade, Ana L. Daniel-da-Silva. Highly Efficient Removal of Dye from Water Using Magnetic Carrageen an/Silica Hybrid Nano-adsorbents *Water Air Soil Pollute*, 87, 228 (2017).
- [2] Colin-Cruz, A. Barrera-Diaz, C. Jimenez Maleon, M.C.M. Cheick Fall. Activated Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; Grenade (Espagne) ; 21-25 Septembre, 2003.
- [3] Feng Y, Gong J L, Zeng G M, Niu Q Y, Zhang H Y, Niu C G, Deng J H, Yana M, Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyl apatite nanoparticles as adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 162 487-494, (2010).
- [4] Sun L. M ., Meunier F., Adsorption, aspect théorique. *Technique de l'ingénieur*, J2730, 16, Mars 2003.
- [5] Nashaat N. Nassar, Rapidremoval and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nano adsorbents, *Journal of HazardousMaterials*184,538–546 (2010).
- [6] Hao Y M, Man C, Zhorng-Bo H, Effective removal of Cu (II) irons from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* (2010).
- [7] Fan L, Chuannan Luo, ZhenL v, Lu F, Qiu H, Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn²⁺ from aqueous solutions, *Coolloids and surfaces BBiointerfaces*88,574-581(2011).
- [8] Abdelmalek K. et Boufarou H., Préparation et caractérisation d'un charbon de marc de café, mémoire master 2 Université Larbi TEBESSI-Tébessa, 2018.
- [9] Bounif Rima, Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de, mémoire master 2 Université Akli Mohand OULHADJ - BOUIRA. (2017).
- [10] Bestani B., Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2005.

Références bibliographiques

- [11] 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).
- [12] BOURAHLA S., thèse de doctorat, « Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF », Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem, 2018.
- [13] Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R.. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 ,1129-1138, (2007).
- [14] Sana Nouacer. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar – Annaba, 2015.
- [15] Nait Merzoug Nesrine. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de l'université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014.
- [16] Bate, G.; E.D. Wohlfarth (Ed), *Ferromagnetic materials, Recording Materials*, vol 2, North Holland, Amsterdam, 381, 1980.
- [17] Tan K B, Vakili M, Horri B A, Poh P E, Abdullah A Z, Salamatinia B, Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 150, 229-242, (2015).
- [18] Halouane F, Oz Y, Meziane D, Barras A, Juraszek J, Singh SK, Kurungot S, Shaw PK, Sanyal R, Boukherroub R, Sanyal A, Szunerits S. *Journal of Colloid and Interface Science* ,7,1–14, (2017).
- [19] Bru K., Blin J., Volle G.. pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *J. Anal. Appl Pyrolysis*, (2006).
- [20] Bala, T., et al., A facile liquid foam-based synthesis of nickel nanoparticles and their subsequent conversion to Ni-core Ag-shell particles: structural characterization and investigation of magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 5, (2004).
- [21] Baia, Z., et al., Methane decomposition over Ni-loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon. *Journal of Hydrogen Energy* 32 32 – 37,6, (2007).
- [22] Zhang Y, Andersson S, Muhammed M. Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters. *Applied Catalysis B: Environmental*; 6: 325–337, (1995).
- [23] Ambashta R. D., Sillanp M., Water purification using magnetic assistance: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 38, (2010).

Références bibliographiques

- [24] Faghihian H., Moayed M., Firooz A., Irvani M., Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Comptes Rendus Chimie*, 17, (2014).
- [25] Orolinova Z., Mockovciakova, Skvarla J., Sorption of cadmium (II) from aqueous solution by magnetic clay composite, *Desalination and Water Treatment*, 24, 284, (2010).
- [26] Mohan D., Sarswat A., Singh V. K., Alexandre-Franco M., Pittman C. U. Jr, Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 172, 1111, (2011).
- [27] Kakavandi B., Rezaei R. K., Nasserli S., Ameri A., Esrafilly A., Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10, 19. (2013).
- [28] Bouanimba N., Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine Algérie, 2009.
- [29] Capon M, Caorilleu V, Valette C, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, culture et technique, (21). (1999).
- [30] Chebli D. Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, 2012.
- [31] Guechi E., Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba-Algérie, 2013.
- [32] Benamraoui F.. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif- Algérie, 2014.
- [33] Chowdhury AK, Sarkar AD, Bandyopadhyay A. Ricehuskash as a low-cost adsorbent for the removal of Methylene Blue and Congo Red in aqueous phases. *CLEAN Soil Air Water*; 37:581-591, (2009).
- [34] Torres R.A., Abdelmalek F., Combet E., Pétrier C., Pulgarin C., A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton 's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, *Journal of Harzous Materials* 146, 546-551, (2007).
- [35] Rehn L. Blasenges chwulste bei Fuchsin-Arbeitern. *Arch Klin Chir* ; 50, 588- 600, 1895.

Références bibliographiques

- [36] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France 1982.
- [37] Azzi I., Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie IR, Thèse de Master, Université de ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2014.
- [38] Chitour C.E., Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [39] Guidai H., Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, l'Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar, (2005/2006).
- [40] 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).
- [41] Loukil Mansouria, mémoire de fin d'étude « Elimination du cristal violet par un charbon actif granulé », Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem, 2017.
- [42] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310, 1996.
- [43] Ruthven D. M. Principles of adsorption and adsorption process, JohnWiley. &Sons, New-York, 1984.
- [44] Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T. et Mbonimpa M. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. Vertigo. La revue électronique en sciences de l'environnement. Volume 7, Num 2, Université du Québec, 2006.
- [45] Moubarak F. Elimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel « les pelures de bananes », Mémoire de master de l'université Hassan II de Casablanca. 2012.
- [46] Bénard A. Le plomb et le chrome dans les ciments : Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p, (2003).
- [47] Blanchard C., Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués ; Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p, 2000.

Références bibliographiques

- [48] Matthieu Lépinay. Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité. Material chemistry. Thèse de doctorat de l'université Montpellier 2, p29. 2014.
- [49] Cendrine Gatamel Henri Berthiaux et autres. L'isotherme d'adsorption, Sciences et Technologies des Poudres. (2018).
- [50] Luiz C.A. Oliveira, Rachel. V.R.A. Rios, Jose´ D. Fabris, V. Garg, Karim Sapag, Rochel M. Lagoa. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon 40,2177–2183, (2002).
- [51] Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A.. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. Dyes Pigments, 75, 143–149. (2007).
- [52] Ahmad A.A., Hameed B.H., Aziz N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. J. Hazard. Mater, 141, 70–76. (2007).
- [53] Madani. M. A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider, Biskra, Algérie, Présenté en : 2014.
- [54] Zhenwang. L., ZhenLu. C., and Jianyan. L, The pt dye molecular structure and its chromophorique luminescence machanism, 15th Word Conference on Non Destructive Testing, 15 - 21, October, 2000, Rome.
- [55] Gao, S; Tonada S; Abe I; KITAGAWA.M; Matruba, J Tanso, 163,138, (1994).
- [56] Rytwo G., Ruiz-Hitzky E. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. J.Therm. Anal. Calorim, vol. 71, p. 751–759, (2003).
- [57] Crini G., Peindy H.N., Gimbert F., Robert C.. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. Separ. Purif. Technol., vol. 53, p. 97-110, (2007).
- [58] 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.
- [59] 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).

Références bibliographiques

- [60] 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).
- [61] Annadurai G., Juang R.-S., Lee D.-J., *Hazard. Mater.* 92, 263-274, (2002).
- [62] Sawasdee S., Suwanputa S., Seesaiya C., Sritotesporn S., Tosri N., Sawangsup N., Pumpikun R., Watcharabundit P. 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).
- [63] Ming-qin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*,170,332–339, (2009).
- [64] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 44,1489-1497, (2010).
- [65] Hassaninejad-Darzi, Seyed Karim, Sepideh Kavyani, Mohammad Torkamanzadeh, and Ramezanali Dianati Tilaki. Applicability of ZSM-5 Nanozeolite to Removal of Ternary Basic Dyes: An Adsorption Study Using High-Accuracy UV/Vis-Chemometric Methods. *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 148 (12), pp. 2037-49. (2017).
- [66] Agarwal, Ravi P, Donal O'Regan, and Patricia J Y Wong. *Positive Solutions of Differential, Difference and Integral Equations.* Ed. Kluwer academic publishers. (2013).