



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABD EL-HAMID IBN BADIS

MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Par

M^{elle} MERZOUG ASMA

Thème

**ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS PAR DES
ADSORBANTS NATURELS**

Soutenu le : 01 /06/2016 devant la commission d'examen :

Président :	A.HARRANE	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A.KADI	M.A.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	F.BELHALFAOUI	M.C.B	Université de Mostaganem

2015-2016

SOMMAIRE

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

1. LA PARTIE THEORIQUE.

Chapitre I : Généralités sur L'adsorption

I.Généralité sur l'adsorption	3
I.1. Définition	3
I.2. Les facteurs influençant l'adsorption	4
I.3. Différents types d'adsorption	4
I.3.1. Adsorption chimique	5
I.3.2. Adsorption physique	5
I.4. Modèles d'adsorption	6
I.4.1. Modèle de Langmuir	7
I.4.2. Modèle de Freundlich	8
I.5. Modèles cinétiques	9
I.5.1. Modèle cinétique du premier ordre	9
I.5.2. Modèle cinétique du second ordre	9
I.6. Etude des paramètres thermodynamiques	10
I.7. Les applications de l'adsorption	12

Chapitre II : Les colorants

II. Généralités sur les colorants.....	13
II.1. Historique des colorants	14
II.2. Définition.....	14
II.3. Classification des colorants.....	14
II.3.1. Colorants solubles dans l'eau.....	15
➤ Les colorants acides ou anioniques.....	15
➤ Les colorants basiques ou cationiques.....	16
➤ Les colorants réactifs	16
➤ Les colorants directs (ou substantifs)	17
II.3.2. Colorants insolubles dans l'eau.....	17
➤ Les colorants dispersés.....	17
➤ Les colorants de cuve.....	17
II.4. Utilisation des colorants.....	18
II.5. Toxicité des colorants.....	18

SOMMAIRE

II.6. Méthode de traitement des rejets liquides.....	19
➤ Physique.....	19
➤ Chimique.....	19
➤ Biologique.....	19
II.7.Élimination des colorants.....	19
II.7.1.Traitement physico-chimique.....	19
II.7.2.Traitement biologique.....	20
II.7.2. 1. Traitement aérobie	20
II.7.2. 2. Traitement anaérobie	20
II.7.3.L'adsorption par charbon actif.....	21

Chapitre III: Spectrophotométrie UV –Visible

III.1.Définition.....	22
III.2.Le spectrophotomètre.....	22
III.3.Les principes de la loi de Beer-Lambert	24
III.4.La loi de Beer-Lambert	25
III.4.Les avantages de l'analyse spectrophotométrie.....	26

Chapitre IV : Les adsorbants

IV. Généralité	27
IV.1.Les adsorbants industriels.....	27
IV.2.Charbon actif.....	29
IV.3.Définition.....	30
IV .4.Structure poreuse d'un charbon actif	30
IV.5.Classification	30
IV.6. Différentes types de charbon actif.....	30
IV.6.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	31
IV.6.2. Charbon actif granulé (CAG).....	31
IV.7. Propriétés acido-basiques des charbons actifs.....	33
IV.8. Principales voies de fabrication de charbon actif.....	33
IV.8.1. Activation physique.....	33

SOMMAIRE

IV.8.2. Activation chimique.....	33
IV.9. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	34
IV.6.Noyau d'abricot	34
IV.6.1.Composition de noyau d'abricot.....	35

2. LA PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V : Etudes expérimentale

PARTIE A : COLORANT LA RHODAMINE B.

V.1. Caractéristiques de la Rhodamine B	37
V.1.1.Colorant Rhodamine B.....	37
V.1.2. Spectres d'absorption en UV-visible	37
V.1.3. Préparation de solution de colorant de la RB	37
V.1.4.Etablissement la courbe d'étalonnage	38
V.1.5. Etude de l'élimination de la Rhodamine B.....	40
V.1.5.1. Etude cinétique de l'élimination du colorant Rhodamine B par le NCA	40
➤ V.1.5.1.1.Modèle cinétique du pseudo premier ordre	41
➤ V.1.5.1.2.Modèle cinétique du deuxième ordre	42
V.1.5.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Rhodamine B(RB) par noyau de la cerise (NCA)	43
V.1.5.3. Isothermes d'adsorption	45
➤ V.1.5.3.1. Modèle de Langmuir	45
➤ V.1.5.3.2. Modèle de Freundlich	46
V.1.5.4. L'étude de l'effet de la température	47
V.1.5.5. Régénération et réutilisation du matériau.....	49

PARTIE B : COLORANT BLEU DE METHYLENE

V.2. Caractéristiques de colorant du Bleu de Méthylène	50
V.2.1.Colorant Bleu de Méthylène.....	50
V.2.2. Spectres d'absorption en UV-visible	50

SOMMAIRE

V.2.3. Préparation de solution de colorant de la BM	51
V.2.4. Etablissement la courbe d'étalonnage	51
V.2.5. Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène	52
V.2.5.1 Etude cinétique de l'élimination du colorant Bleu de Méthylène par le NCA	52
➤ V.2.5.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	54
➤ V.2.5.1.2. Modèle cinétique du deuxième ordre	54
V.2.5.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Bleu de Méthylène par noyau de la cerise (NCA)	56
V.2.5.3. Isothermes d'adsorption	57
➤ V.2.5.3.1. Modèle de Langmuir	58
➤ V.2.5.3.2. Modèle de Freundlich	59
V.2.5.4. L'étude de l'effet de la température	60
V.2.5.5. Régénération et réutilisation du matériau	61
Conclusion	63

Listes des abréviations et symboles utilisés

q_e : quantité adsorbée (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

m : masse de l'adsorbant en (g).

C_i : concentration initiale en (g) de l'adsorbat.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

V : volume de la solution (l).

K_F : constante de Freundlich.

K : constante de vitesse.

t : temps de constante.

K_d : coefficient de distribution (L/g).

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

ΔG : Enthalpie (kJ/mol).

ΔS : Entropie (KJ/mol).

ΔG : Energie libre (KJ/mol).

T : température (°K).

R : constante des gaz parfaits (J/mol.°K).

λ : longueur d'onde (nm).

R^2 : coefficient de corrélation.

RB : Rhodamine B.

BM : Bleu de méthylène.

Liste des Figures

CHAPITRE 1 : L'ADSORPTION.

Figure 1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

Figure 2: Modèle d'adsorption de Langmuir.

Figure 3 : Modèle d'adsorption de multicouche.

CHAPITRE II : LES COLORANTS.

Figure 4 : Structure du Naphtalène et du Jaune Maritus.

Figure 5 : squelette d'acide Orange 7.

CHAPITRE II : LA SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.

Figure 6 : Schéma d'un spectrophotomètre.

CHAPITRE IV : LES ADSORBANTS.

Figure 7 : CA en poudre.

Figure 8: CA en Grain.

Figure 9 : Les cerises.

CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE.

Figure 10 : Structure chimique de la molécule du colorant Rhodamine B (R.B).

Figure 11: Courbe étalonnage d'adsorption de la Rhodamine B à 553 nm.

Figure 12: Cinétique d'élimination de la Rhodamine B par NCA.

Figure 14: effet du pH sur l'adsorption du RB par les NCA.

Figure 15: Isothermes d'adsorption de la Rhodamine B par NCA.

Figure 16: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B par NCA.

Figure 17: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Rhodamine B par NCA.

Figure 18: Effet de la température sur l'élimination de la Rhodamine B par NCA.

Figure 19 : Comparaison du pourcentage d'élimination de Rhodamine B par NCA après première utilisation et un cycle de régénération.

Figure 20 : Structure chimique de la molécule du colorant Bleu de méthylène (BM).

Figure 21: Courbe étalonnage d'adsorption de la Rhodamine B.

Figure 22: Cinétique d'élimination du Bleu de Méthylène par NCA.

Figure 24: effet du pH sur l'adsorption du BM par les NCA.

Figure 25: Isothermes d'adsorption de la Bleu de Méthylène par NCA.

Figure 26: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par NCA.

Figure 27: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par NCA.

Figure 28: Effet de la température sur l'élimination du Bleu de Méthylène par NCA.

Figure 29 : Comparaison du pourcentage d'élimination du Bleu de Méthylène par

NCA après première utilisation et un cycle de régénération.

Liste Des Tableaux

CHAPITRE I : L'ADSORPTION

Tableau 1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

CHAPITRE IV : LES ADSORBANTS

Tableau 2. Différents adsorbants et leurs usages.

Tableau 3: Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ).

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.

Tableau 5 : Composition de noyau d'abricot.

Tableau 6: Les Vitamines de la cerise.

CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTAL

Tableau 7: Propriété physico-chimique de la Rhodamine B.

Tableau 8: Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

Tableau 9: Paramètres cinétiques d'adsorption du Rhodamine B sur NCA.

Tableau 10: Les paramètres des isothermes d'adsorption de la Rhodamine B sur NCA.

Tableau 11 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination de la Rhodamine B sur NCA.

Tableau 12: Propriété physico-chimique de Bleu de Méthylène.

Tableau 13: Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

Tableau 14: Paramètres cinétiques d'adsorption du Rhodamine B sur NCA.

Tableau 15: Les paramètres des isothermes d'adsorption de Bleu De Méthylène sur NCA.

Tableau 16 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour la sorption du Bleu de Méthylène par NCA.

INTRODUCTION GENERAL

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide liquide.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...), l'alumine activée, certaines résines macromoléculaires mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

L'application du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la décoloration des eaux, le charbon actif a

INTRODUCTION GENERALE

ensuite été employé pour ses propriétés adsorbants dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes.

Actuellement, il est mis en œuvre dans de très nombreuses stations afin d'affiner la qualité des eaux. Associé de plus en plus souvent à d'autres méthodes de traitement, le charbon actif est utilisé à la fois comme matériau adsorbant et comme support bactérien en vue de l'abaissement de la teneur en matière organique et de l'élimination de la matière organique biodégradable. [4]

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale, précédées d'une synthèse des travaux a recherche lié à ce thème.

La première partie est subdivisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption.
- Le deuxième chapitre comporte les colorants.
- Le troisième chapitre sur les matériaux adsorbants et les acides organiques utilisés.
- Le quatrième chapitre comporte les différentes méthodes d'analyses employées.

La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux réalisés sur des solutions.

L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques de réactions et les isothermes d'absorption nous conduisent à déterminer les capacités d'élimination de ces polluants. L'influence d'autres paramètres sur l'adsorption ont été également étudiés tels que: la masse de l'adsorbant, le temps, et la température et la nature de l'adsorbat .Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

Une conclusion générale et des suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail sont données en dernier.

I. Généralité sur l'adsorption :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présente aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

I.1. Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface [5], c'est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [6]. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide [7]. Le phénomène est général pour toutes les surfaces (Weber : « tout solide est un adsorbant potentiel») mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solides à porosité élevée.

Aux interfaces, les interactions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [5].

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isosthères d'adsorption à différentes températures [6].

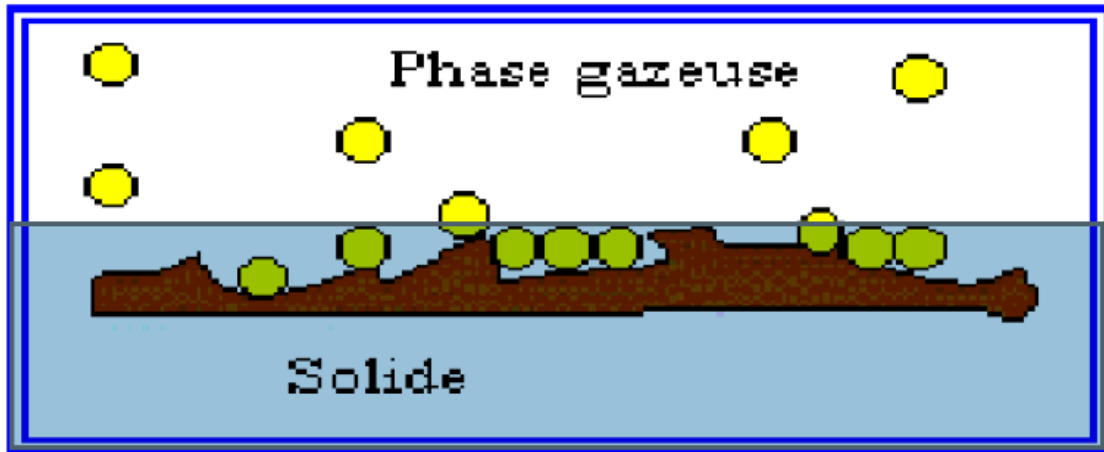


Figure 1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [8].

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

I.2. Les facteurs influençant l'adsorption:

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

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

I.3. Différents types d'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

I.3.1. Adsorption chimique :

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [9], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

I.3.2. Adsorption physique :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [10,11]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

Tableau 1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [12].

I.4. Modèles d'adsorption:

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

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

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

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

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

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

m : masse de l'adsorbant en (g).

C_i : Concentration initiale en (mg/l).

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

V : Volume de la solution (l).

I.4.1. Modèle de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse [7], il repose sur les hypothèses suivantes :

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

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

Où :

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

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

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

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

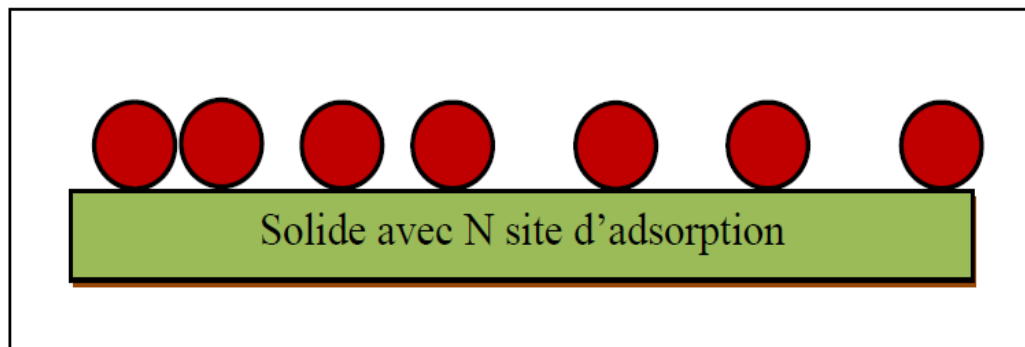


Figure 2: Modèle d'adsorption de Langmuir [13].

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

I.4.2 . Modèle de Freundlich:

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [14]. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (3).

La constante K_F est égal à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [15]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

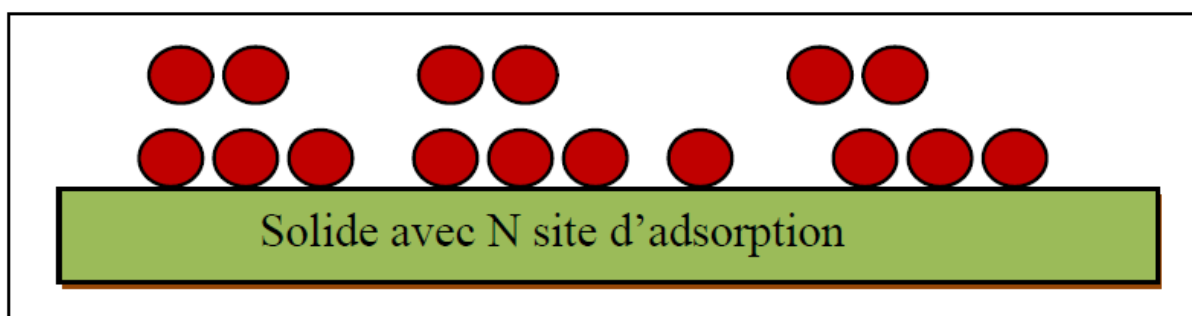


Figure 3 : Modèle d'adsorption de multicouche [16].

I.5. Modèles cinétiques:

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [17]. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [18].

I.5.1 Modèle cinétique du premier ordre:

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante (4) :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (5)$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (heure⁻¹).

t : Temps de contact (heure).

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

Le tracé $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite linéaire de pente $-k_1/2,303$ et l'ordonnée à l'origine $\log q_e$, nous permet de déduire q_e .

I.5.2. Modèle cinétique du second ordre :

Ce modèle peut être exprimé par équation de la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (6)$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (7)$$

Avec :

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre. ($\text{g/mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}). k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$

I.6. Etude des paramètres thermodynamiques :

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (8)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

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

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L)

V : volume de l'adsorbant (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

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

$$\Delta G = -R.T.Ln K_d \quad (9)$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$Ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

Avec :

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.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I-8 Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz [19], qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface. L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

II. Généralités sur les colorants :

Dans ce chapitre, nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types des colorants appartenant au domaine de l'alimentation et du textile. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) [20]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorant sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration est principalement due à la présence de groupements organiques insaturés appelés chromophores.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Les radicaux chimiques (les auxochromes) fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupements NH_2 , OH , COOH , SO_3H .

L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur (Fig. 12). Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores [21].

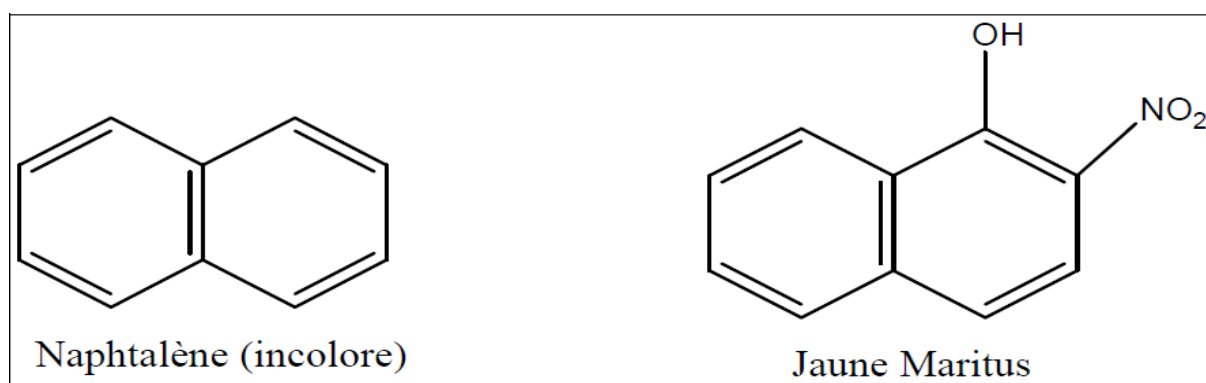


Figure 4 : Structure du Naphtalène et du Jaune Maritus [21].

II.2. Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [22].

II.2.Définition :

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions.

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. [20].

II.3.Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [23].

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [24].

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Mais nous ne nous intéresserons ici qu'à leur structure chimique.

Au point de vue chimique, on est amené à grouper les produits présentant le même squelette ou les mêmes éléments constitutifs. On retrouve ainsi la classification ancienne par chromophore mais il est à noter que plusieurs colorants possédant le même chromophore s'appliquent de façons très différentes selon qu'ils renferment ou non, par exemple, des groupes solubilisant, des groupements accepteurs de protons ou de longues chaînes alkyles, etc.

Dans la seconde édition du **Colour Index**, outre la classification par chromophores, on trouve une classification basée sur les propriétés tinctoriales et les nuances que l'on désire conférer au substrat (jaune, orangé, rouge, violet, bleu, vert, brun ou noir). La classification par chromophores conduit à distinguer les principales familles suivantes: colorants azoïques, colorants carbonylés (anthraquinoniques, indigoïdes, thioindigoïdes, etc.), colorants au soufre, colorants de di- et triarylcationium et colorants apparentés, colorants divers comprenant les colorants méthiniques, les phtalocyanines, colorants stilbéniques, quinoléiniques, nitrés et nitrosés.

Nous avons adopté la classification qui tend à réunir dans un même groupe les colorants possédant les mêmes propriétés tinctoriales, le même caractère fonctionnel et la même solubilité [24].

II.3.1. Colorants solubles dans l'eau :

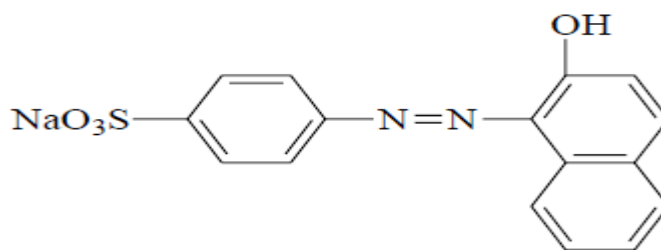
- Les colorants acides ou anioniques:

Ils sont nommés ainsi parce qu'ils sont appliqués généralement en bain acide. Ce sont des colorants utilisés essentiellement pour la teinture de la laine et de la soie à cause de leur grande affinité pour les fibres protéiniques mais ils sont également utilisés pour teindre des

polyamides et des fibres acryliques. Un très petit nombre d'entre eux jouit de la propriété de teindre le coton en bain neutre ou alcalin, en présence de sels neutres (chlorure ou sulfate de sodium).

Le premier colorant acide a été fabriqué par Nicholson en 1862* par sulfonation du bleu d'aniline. Ce colorant a été connu sous le nom de « bleu de Lyon ». Depuis, beaucoup de colorants ont été convertis en colorants acides par sulfonation, ce qui a rendu plus facile leur application dans la coloration de la laine.

Le premier colorant acide azoïque fut synthétisé en 1876 par couplage de l'acide sulfonique diazoté avec le β -naphthol. Ce colorant connu sous le nom de Orange II (C. I. Acid Orange 7), est le premier colorant ayant servi à l'apparition d'une large gamme de colorants acides azoïques. [25].



C. I. Acid Orange 7

Figure 5 : squelette d'acide Orange 7 [25].

➤ Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques ce sont des sels de bases organiques qui sont caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs groupes basiques (NH_2 , groupe amine) substitués ou non. Ils servent à teindre la laine, la soie et certaines fibres synthétiques en bain neutre. [25].

➤ Les colorants réactifs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [25].

- Les colorants directs (ou substantifs) :

Ils sont aussi appelés colorants substantifs. Ils constituent une classe importante de produits pour la teinture (en bain neutre ou légèrement alcalin) du coton et autres fibres cellulosiques. Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [25].

I.3.2. Colorants insolubles dans l'eau :

Cette classe est caractérisée par la solubilité des colorants dans des milieux autres que l'eau. Ces colorants sont divers. On peut citer :

- Les colorants dispersés :

Les colorant dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. [26].

- Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [27]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [28].

II.4. Utilisation des colorants :

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration.

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

II.5. Toxicité des colorants :

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Beaucoup d'études [29 ,30] ont montré les effets toxiques et/ou cardiogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de Barium et de plomb. 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 [31].

Parmi les colorants industriels, nous nous somme intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (–N=N–). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [32] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

II.6. Méthode de traitement des rejets liquides :

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, Kurbus et al [33,34]. Elles se divisent en trois types:

➤ Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse et filtration.
- Incinération.

➤ Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

➤ Biologique :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie. [35].

II.7. Elimination des colorants :

Les problèmes rencontrés dans les industries sont liés à l'élimination des colorants utilisés à partir des eaux de rinçage. En général, les méthodes classiques de traitement sont :

II.7.1. traitement physico-chimique :

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par

des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [36,37]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé :

leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.7.2. traitement biologique :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

II.7.2. 1. Traitement aérobie :

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

II.7.2. 1. Traitement anaérobie :

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que

la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et al.* (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [38].

I.7.3. l'adsorption par charbon actif :

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [39].

Dans ce chapitre d'autre part, les méthodes permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (les cinq types d'acides organiques) par l'analyse spectrophotométrie UV Visible.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

III. Spectrophotométrie :

III.1. Définition :

La spectrométrie UV-VIS est l'une des plus anciennes techniques instrumentales d'analyse et sert de base à un certain nombre de méthodes idéales pour la détermination des quantités micro et semi-micro d'analytes dans un échantillon.

Les résultats du spectre UV-VIS de l'interaction du rayonnement électromagnétique dans la région UV-VIS avec des molécules, des ions ou des complexes. Elle constitue la base de l'analyse des différentes substances telles que, inorganique, organique et biochimiques. Ces déterminations trouvent des applications dans la recherche, l'industrie, les laboratoires cliniques et dans l'analyse chimique des échantillons environnementaux. [40].

III.2. Le spectrophotomètre:

Dans notre travail, le dosage d'un colorant est basé sur la colorimétrie, mais il faut déterminer avant la longueur d'onde d'étalonnage correspondante à ce colorant à cette longueur d'onde.

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer- Lambert. Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible a toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative).

Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est

trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert [41,42].

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [41].

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.

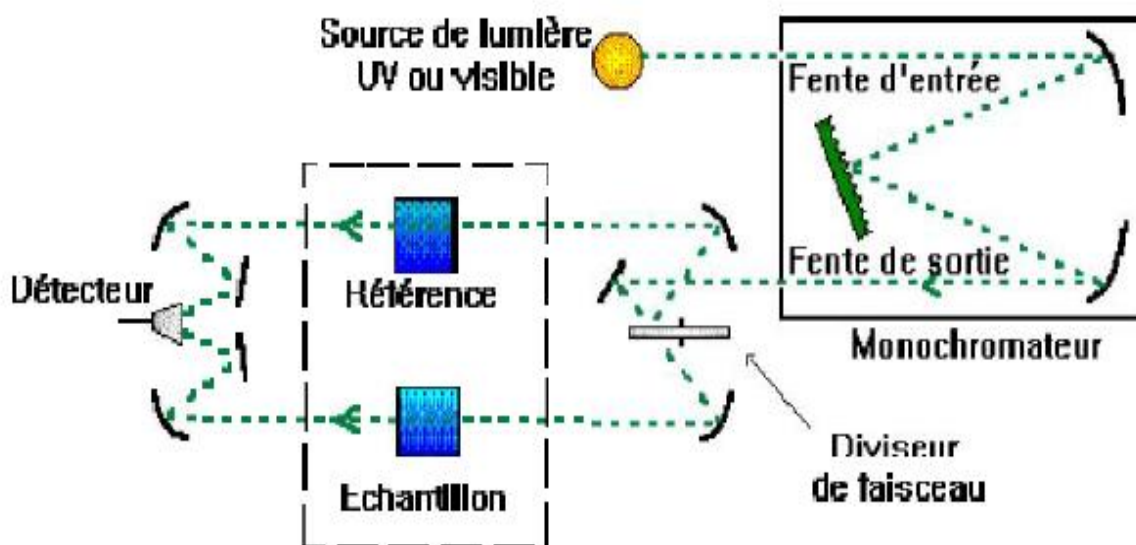


Figure 6 : Schéma d'un spectrophotomètre [43].

Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

Le Principe :

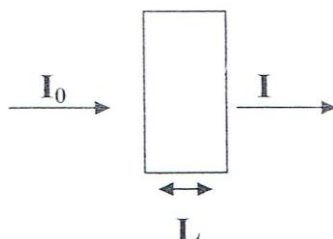
La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [43].

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}}$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [42,41].

III.3. La loi de Beer-Lambert :



Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \text{Log}_{10} (I_0 / I)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I_0 / I$$

C'est-à-dire que

$$A = -\text{Log } T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Ainsi, pour une solution limpide contenant une espèce absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot L \cdot C$$

Avec :

- A est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ .
- C (en mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante.
- L (en cm) est la longueur du trajet optique.
- ϵ_λ (en L/mol.cm) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [41, 42].

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, on peut observer, d'un équipement à un autre ou sur même équipement en fonction des conditions opératoires choisis, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique. On détermine alors un coefficient spécifique d'absorption apparent lié au mode opératoire retenu.

Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [43].

III.4. Les avantages de l'analyse spectrophotométrique:

Cette méthode d'analyse est très intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, et elle n'est pas destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle reste toujours l'une des meilleures méthodes de mesure.

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant, sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques : Porosité interne; On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant, sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;
- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores. Fraction de vide externe correspondant à un garnissage.
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;
- Surface spécifique des pores;
- Rayon moyen des pores.

IV.1. Généralité :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques µm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

IV.1. Les adsorbants industriels :

Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles sont les argiles et les terres décolorantes ; puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs.

Durant la première guerre mondiale, les gels de silice sont apparus, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, sont reconnus les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolites naturelles et en 1950 les premières zéolites synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants.

Tableau 2. Différents adsorbants et leurs usages.

Adsorbants	Usages principaux
Terres décolorantes naturelles et activées.	Décoloration des huiles minérales, végétales, des huiles et graisses animales et des cires.
Noir animal (os).	Raffinage des sucres.
Charbons actifs *Charbons décolorants	*Décoloration et raffinage des sucres, purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, purification de l'eau, récupération de métaux précieux.

<p>*Charbons adsorbants</p> <p>*Charbons médicaux</p>	<p>*Récupération des solvants, désodorisation, purification des gaz industriels, élimination des bactéries et des substances toxiques.</p> <p>*Elimination des bactéries et des substances toxiques, addition aux aliments pour le bétail</p>
<p>Alumine activée</p>	<p>Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, catalyse.</p>
<p>Bauxite activée</p>	<p>Traitement par percolation de pétrolatum, déshydratation des gaz.</p>
<p>Gel de silice</p>	<p>Déshydratation et purification de l'air, fractionnement des hydrocarbures.</p>
<p>Tamis moléculaires</p>	<p>Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, fractionnement des gaz et des hydrocarbures.</p>
<p>Echangeurs d'ions</p>	<p>Traitement des eaux, décentrage du sucre.</p>
<p>Magnésie</p>	<p>Traitement des essences, régénération des solvants pour nettoyage à sec.</p>

IV.2.Charbon actif :

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique [1].

IV.3. Définition :

L'expression «charbon actif» désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 2000 – 4000 m²/g qui lui confèrent cette propriété.

IV .4 .Structure poreuse d'un charbon actif :

La structure poreuse est en générale caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grain ou poudre, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des : micropores, des mésopores et des macropores selon le tableau suivant :

Tableau 3: Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ).

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

IV.5. Classification

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le seul paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores. Les charbons actifs sont donc classés selon la taille de leurs particules; les plus représentés sont ceux en poudres, en grains et de forme sphérique.

IV.6 .Différents types de charbon actif :

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

IV.6.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre ont une granulométrie très fine (inférieure à 100 μm) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm . Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.



Figure 7 : CA en poudre

IV.6.2. Charbon actif granulé (CAG):

Ce type de charbon présente une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite [20], le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques [21].



Figure 8: CA en Grain

Le tableau suivant résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [23].

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.

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

IV.7. Propriétés acido-basiques des charbons actifs :

Les propriétés acido-basiques des charbons actifs dépendent en particulier des groupes oxygénés présents à leur surface [figure I] et donc du traitement responsable de la formation de ces groupes. Ainsi, il est admis que les groupes acides, classés par ordre de force acide décroissante, sont les fonctions acides carboxyliques, lactone et phénol. Par contre, certains groupes peuvent présenter un caractère basique marqué: il a été indiqué que l'oxydation par l'oxygène à faible température d'un carbone préalablement dégazé jusqu'à élimination de tous les groupes oxygénés produisait des groupes fortement basiques [24]. Quant aux groupes oxygénés superficiels acides, ils sont généralement introduits par oxydation du carbone dans une solution aqueuse oxydante, comme par exemple une solution diluée d'acide nitrique [24].

IV.8. Principales voies de fabrication de charbon actif :**IV.8.1. Activation physique :**

L'activation physique ou la gazéification partielle du carbonisât se fait avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone à haute température (750-1000 °C). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pores homogènes dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

IV.8.2. Activation chimique:

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que un acide, une base ou un sel (exemple : H_3PO_4 , KOH ou $ZnCl_2$) favorisant l'oxydation et/ou déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures entre 400 °C et 800 °C à l'abri de l'air. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique pour certains précurseurs.

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

IV.9. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption:

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface).

Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées.

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [24].

IV.10.Noyau de la cerise :

La cerise est originaire d'Asie mineure et a été importée en Europe dès l'an 73 par les romains. Fruit du cerisier, qui fleurit entre le 15 mars et le 15 avril, les variétés les plus courantes sont la bigarreau, la griotte et la Montmorency. En France, elle est surtout cultivée en Provence, Rhône-Alpes et Languedoc-Roussillon.

La cerise est un fruit très riche en oligo-éléments. Pêle-mêle, on y trouve du zinc, du manganèse, du fluor, de l'iode, du cobalt... Si on ajoute à cela les quantités non négligeables de calcium, de fer et de cuivre, on obtient un des fruits les plus riches en minéraux. Mais ce n'est pas tout, la cerise regorge également de vitamines. Elle contient de la vitamine C (entre 4 et 30mg aux 100g), de la provitamine A (0,4mg aux 100g), de la vitamine E et des taux moyens de toutes les vitamines du groupe B.

La cerise est un fruit particulièrement gorgé d'eau, ce qui la rend particulièrement hydratante quand il fait chaud. Par ailleurs, elle n'est pas très calorifique. 100g de cerises vous fournissent seulement 70 calories. Vous pouvez y aller sans problème !



Figure 9 : les cerises

Tableau 5 : Composition de noyau de Cerise :

Principaux composants		Minéraux et oligo-éléments	
Glucides	15,0 g	Calcium	15,6mg
Sucres	14,1 g	Cuivre	0,100 mg
Fibres alimentaires	1,7 g	Fer	0,400 mg
Protéines	1,2 g	Chlore	3,000 mg
Lipides	0,40 g	Magnésium	13,00 mg
Eau	81,1 g	Manganèse	0,100 mg

	Phosphore	71,00 mg
	Potassium	237mg
	Soufre	9,000mg
	Sodium	<2,2mg
	Zinc	0,150 mg
	Nickel	0.050 mg
	Fluor	0.018 mg

Tableau 6: Les Vitamines de la cerise.

Vitamines			
Vitamine C: 9 mg	Vitamine B1: 30 µg	Vitamine B2: 30 µg	Vitamine B3 : 400 µg
Vitamine B5: 200 µg	Vitamine B6: 50 µg	Vitamine B9: 15 µg	Vitamine B12: 0 µg
Vitamine D : 0 µg	Retinol : 0 µg	Vitamine E: 200 µg	Béta-carotène: 54 µg

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de charbon actif synthétisé à base des résidus de l'agriculture pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (Rhodamine B 'RB' et bleu de méthylène 'BM'). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés. Et on terminera par la régénération du support.

Partie A : Colorant Rhodamine B

V. Caractéristiques des colorants :

V.1 .Colorant Rhodamine B:

Le colorant choisi est un colorant industriel, il s'agit de Rhodamine B dont la structure chimique est donnée ci-dessous. A l'état solide, il est sous forme de poudre fine et de couleur rose. Il appartient à la famille des colorants basiques solubles dans l'eau.

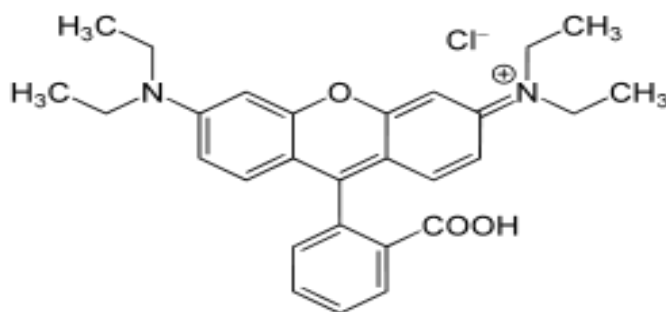


Figure 10 : Structure chimique de la molécule du colorant **Rhodamine B (R.B)**

Tableau 7: Propriété physico-chimique de la **Rhodamine B** :

Propriétés chimique	Propriétés physique
Formule brute : $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ [Isomères]	T° fusion : 210–211 °C décomposition
Masse molaire ¹ : 479,01 ± 0,028 g/mol	Solubilité : 50 g.l ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %, λ_{\max} (nm) = 553	

V.1.2. Spectres d'absorption en UV-visible :

Les spectres d'absorption en UV-visible (**Figure III-2**) du RB a été obtenu par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm, d'une solution de colorant à 50 mg.L⁻¹. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du RB (553nm).

V.1.3. Préparation de solution de colorant de la RB :

La solution mère du RB avec une concentration de 50 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de RB avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du Rhodamine B (Sigma-Aldrich et du Bleu, teneur en colorant ≥ 90 %), a été étudiée sur le matériau noyaux de cerise qui présentent une grande surface spécifique.

V.1.4. Etablissement la courbe d'étalonnage :

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [10]. Pour calculer la concentration du RB ou du BM restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance $A = f(C)$) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 5(mg/l), et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

Tableau 8: Variation de la densité optique en fonction de la concentration :

C (mg/l)	0	1	2	3	4	5
Abs (u.a)	0	0,181	0,415	0,590	0,777	0,984

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de la **Rhodamine B** est : $C_e = \frac{A}{0,1965}$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9988$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du **Rhodamine B**.

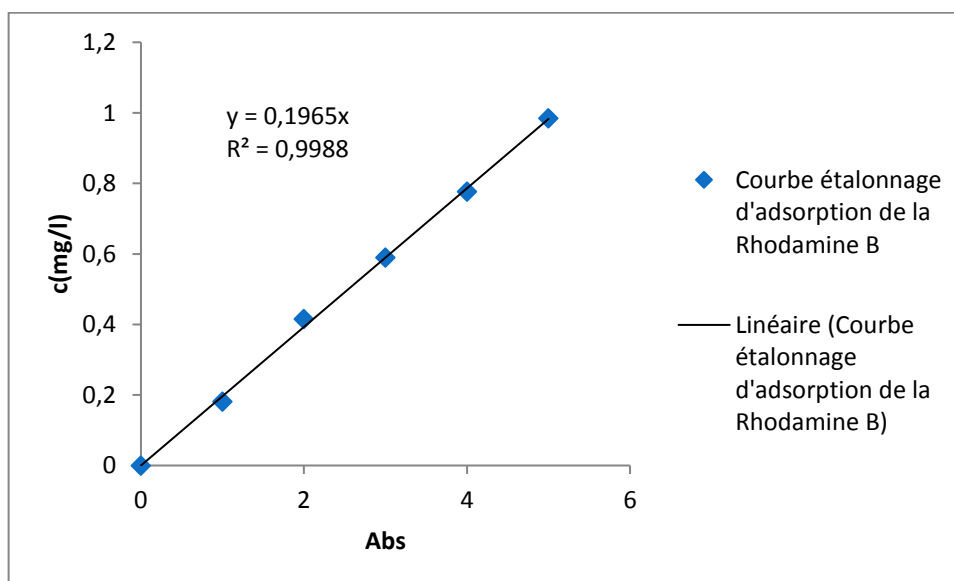


Figure 11: Courbe étalonnage d'adsorption de la **Rhodamine B** à 553 nm

· Equation courbe: $y = 0,1965x$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9988$

V.1.5. Etude de l'élimination de la Rhodamine B:**V.1.5.1. Etude cinétique de l'élimination du colorant Rhodamine B par le NCA :**

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

L'adsorption de colorant cationique du RB sur adsorbant étudié (NCA) a été effectuée en « batch ». 10 fois 50 mg des échantillons de charbons actifs est mis en suspension dans des solutions de 50 mL de RB de concentration initiale C_0 (50 mg.L⁻¹). Le pH des solutions est ajusté (pH= 4.26 pour RB).

La série des béchers fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes (8 postes) à température ambiante.

Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 26000 t/mn pendant 2 heures pour RB permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration des colorants initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit:

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Où :

q : la quantité adsorbée en (mg/g).

V : le volume de la solution en (l).

C_i et C_e : sont respectivement, la concentration initiale du soluté et la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

m : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R.

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100$$

R : est le pourcentage de la quantité de RB fixé.

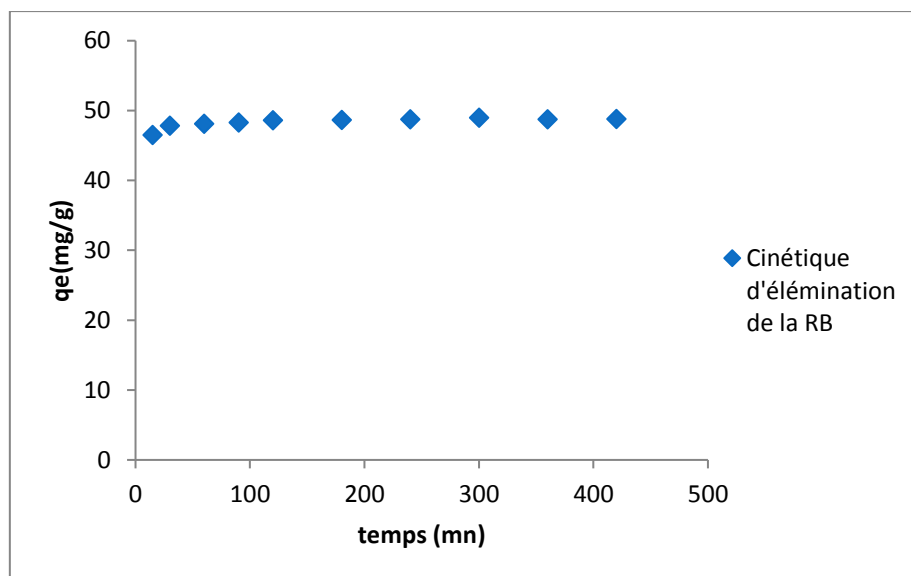


Figure 12: Cinétique d'élimination de la **Rhodamine B** par NCA

(m=50 mg, V=50 ml, pH_{RB}=4.26, T=24 °C et vit=2600 tr/min).

Discussion:

D'après la **Figure 12** on remarque que la quantité éliminée du Rhodamine B par la NCA augmente avec le temps, donc la réaction est instantané quel que soit le temps.

V.1.5.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

L'exploitation des résultats de la **Figure 13** nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact t en utilisant l'équation $\ln(q_e - q_t) = -k \cdot t + \ln q_e$ donne une droite linéaire de pente $-k$ et l'ordonnée à l'origine $\ln q_e$ nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e .

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du premier ordre (voir **tableau 9**) ont de larges variations de valeurs, ce

suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

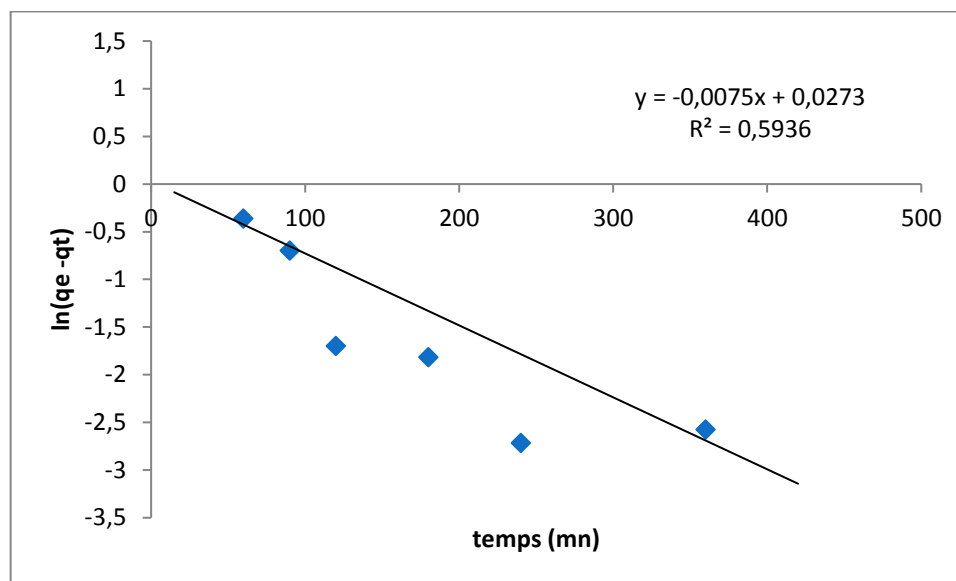


Figure 13 : Représentation graphique du modèle cinétique du premier ordre.

V.1.5.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre:

L'exploitation des résultats de la **Figure 14** ont permis de tracer les graphes $\frac{t}{qt}$ en fonction du temps t en utilisant l'équation $\frac{t}{qt} = \frac{t}{qt} + \frac{t}{(k_2 q_e^2)}$ donnera une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{(k_2 q_e^2)}$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination R^2 et les résultats numériques sont regroupés dans le **Tableau 9**. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et calculées, et le modèle cinétique du deuxième ordre dont les valeurs des coefficients et de détermination sont plus élevées que 0,99.

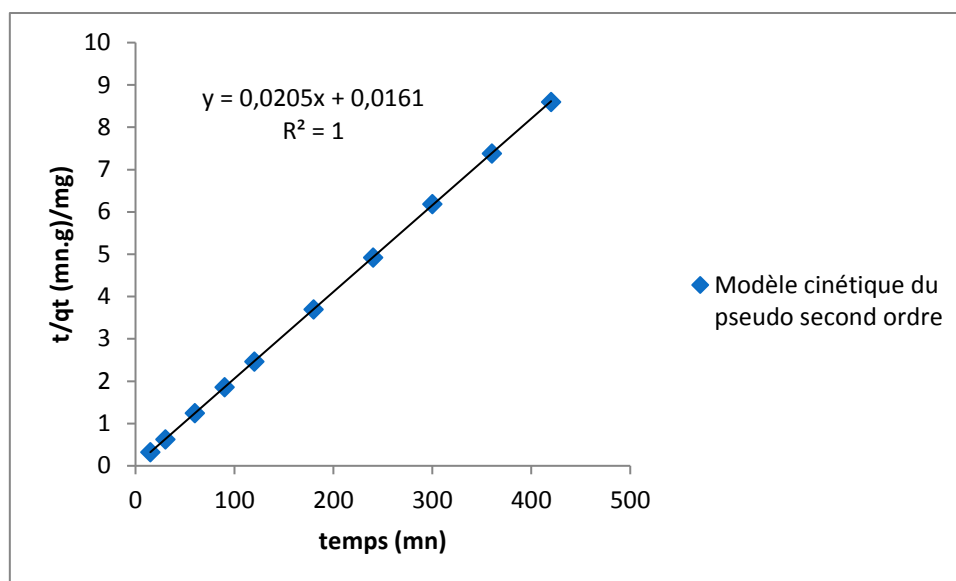


Figure 14 : Représentation graphique du modèle cinétique du second ordre.

Tableau 9: Paramètres cinétiques d'adsorption du **Rhodamine B** sur **NCA** :

Matériau	Colorant	Cinétique du premier ordre			Cinétique du deuxième ordre			
		K_1 (mn ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	K_2 (g/mg/mn)	R^2
NCA	Rhodamine B	-0,0075	48.641	0,5936	48.824	99.009	0,0205	1

Discussion :

On comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de ces résultats **Tableau 9** que l'élimination du colorant **Rhodamine B** est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre avec un temps de contact optimum de 120 minutes pour une concentration initiale de colorant 50 mg/l.

V.1.5.2.Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Rhodamine B(RB) par noyau de cerise (NCA) :

Le pH est un paramètre clé dans les phénomènes d'adsorption des composés organiques ou inorganiques. Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le

processus d'adsorption, il a aucun effet sur la quantité adsorbée. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption de la RB par les NCA en utilisant 50 ml de chaque colorant de concentration initiale 50mg/l en RB de à pH=4.26, une température 24°C et un temps de contact de 120 min, la quantité de charbon actif utilisée est 50 mg. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3,00; 5,00; 8,00; 10,00; 12,00; et (pH naturel) en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées variant de 120 minutes. Les suspensions sont séparées par centrifugation à 2600 tours/mn. Le filtrat contenant les concentrations restantes de la Rhodamine analysé à 553 nm respectivement par spectroscopie UV-Visible. Les résultats sont représentés sur la **Figure 14**.

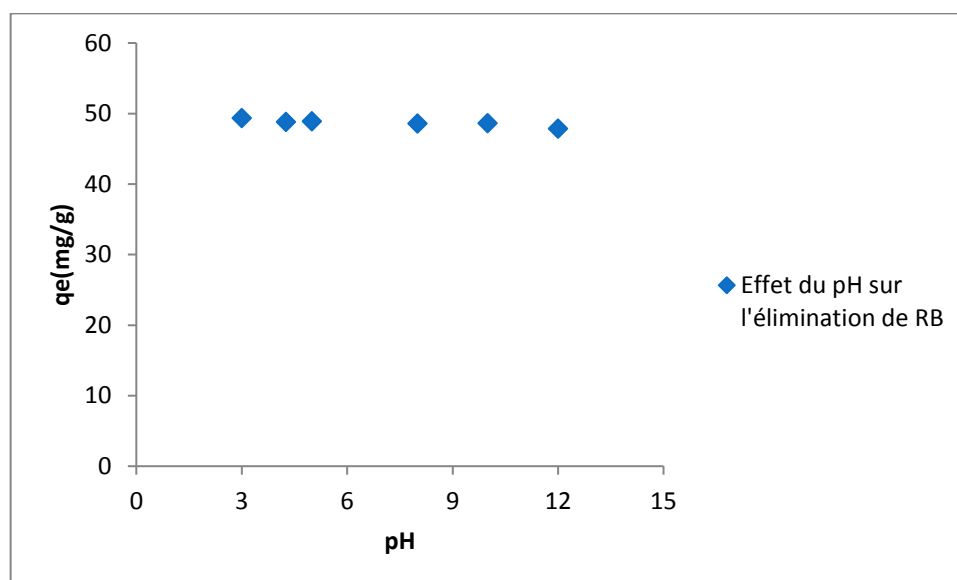


Figure 14: effet du pH sur l'adsorption du RB par les NCA.
(m=50mg, V=50ml, T=24°C, C=50mg/l et vit=2600 tr/min)

Discussion:

L'examen de la **Figure 14** permet de constater que le domaine de pH de 3 à 12 les quantités des colorants éliminées q_e par unité de masse de NCA sont constantes ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination des réactions des colorant RB.

V.1.5.3. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de NCA dans 50 ml de solutions dont la concentration en **Rhodamine B** varie entre 25_250 mg/l à pH initial=4,26 pendant un temps de contact de 2 heures.

Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich et Langmuir. Ils sont reportés dans les graphes des figures ci-dessous.

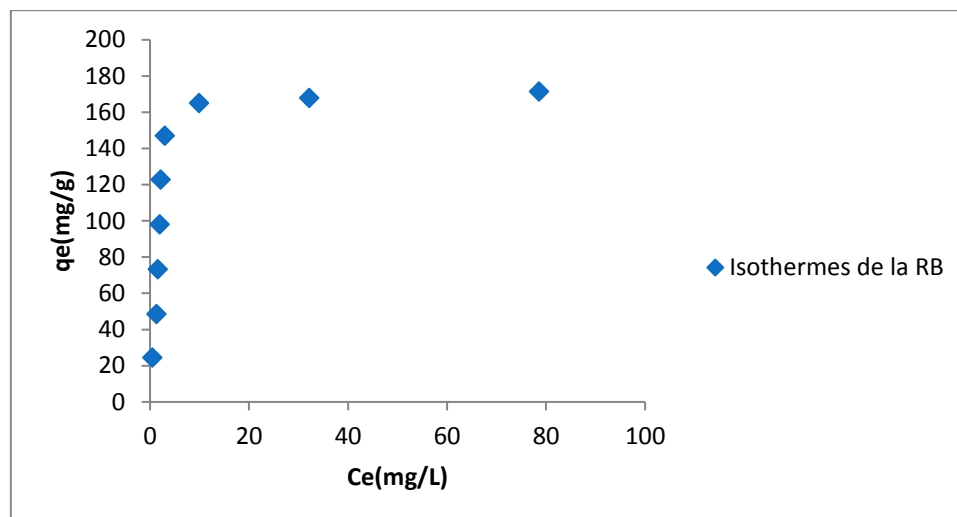


Figure 15: Isothermes d'adsorption de la **Rhodamine B** par NCA

Discussion :

D'après la **Figure 15** on constate qu'il y a augmentation de la **Rhodamine B** par gramme de NCA en fonction de la concentration d'équilibre jusqu'à un palier de saturation.

V.1.5.3.1. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{Ce}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{Ce}{q_{max}}$$

Le tracé de la courbe $C_e/(x/m)=f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de q_{max} et b .

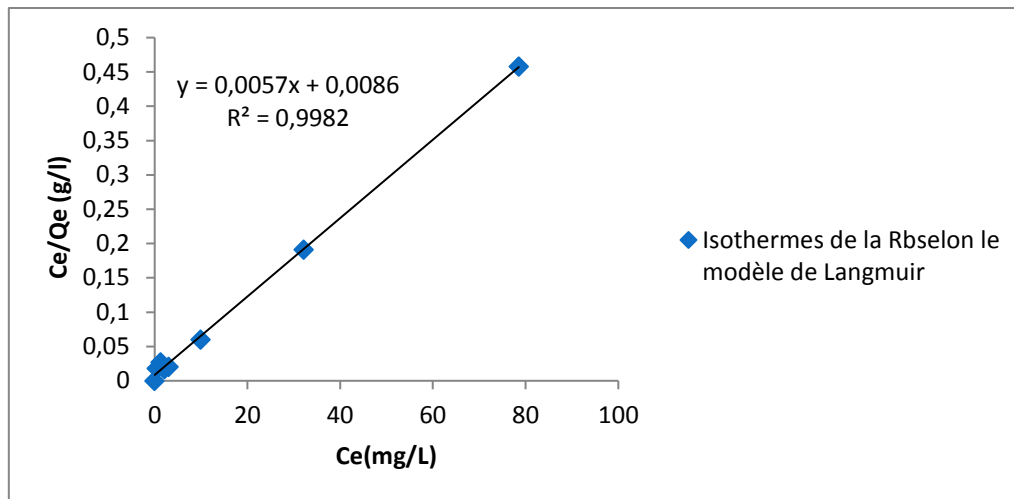


Figure 16: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B par NCA

V.1.5.3.2. Modèle de Freundlich :

L'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant :

$$\ln \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K$$

Le tracé de la courbe $\ln(x/m) = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

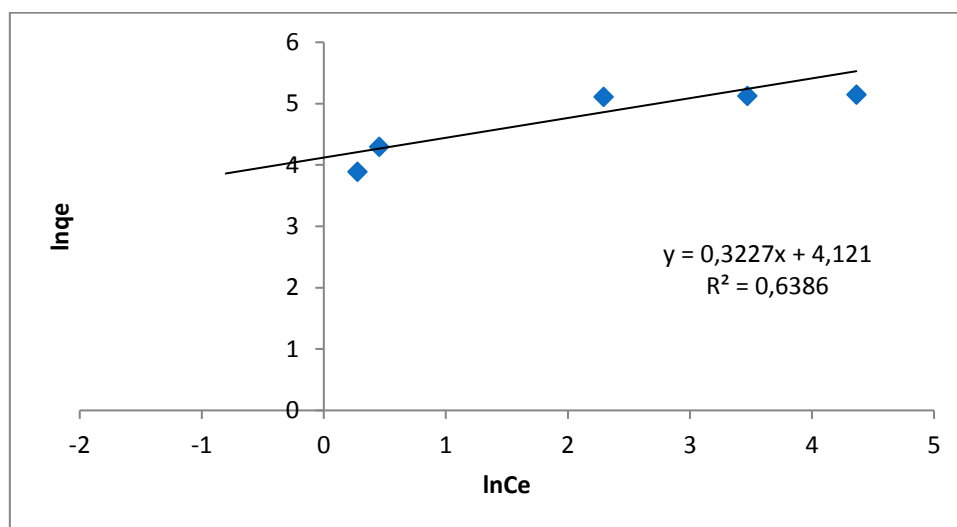


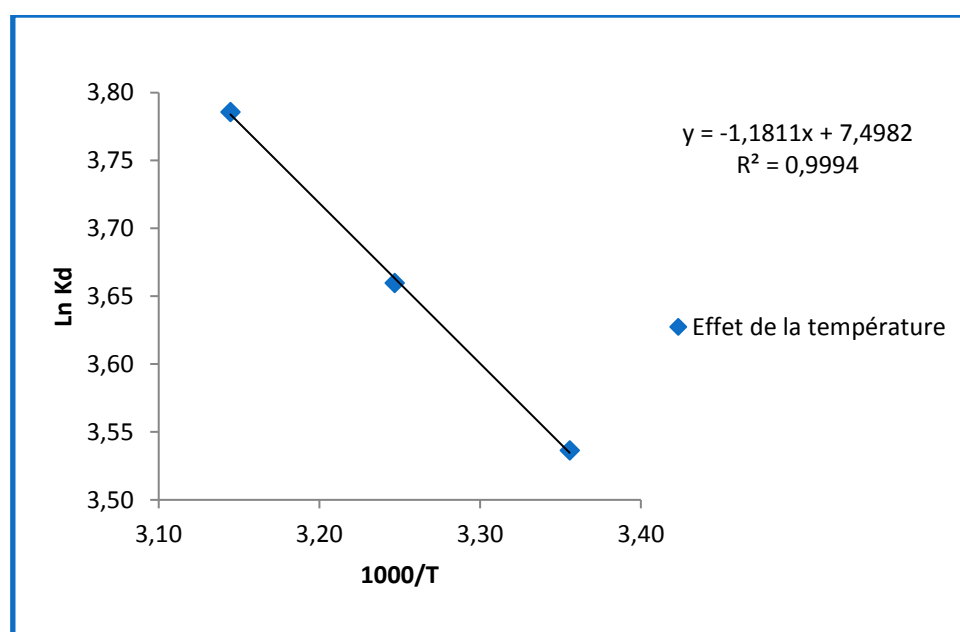
Figure 17: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Rhodamine B par NCA.

Tableau 10: Les paramètres des isothermes d'adsorption de la **Rhodamine B** sur NCA

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
R ²	b	Q _{max} (mg/g)	Pente	R ²	K _F	n	pente
0,9982	0,662	175.438	0,0057	0,6386	4.121	3.098	0,3227

V.1.5.4. L'étude de l'effet de la température :

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du RC et BM sur les noyaux de la cerise, des essais à température de 25, 35 et 45 °C ont été réalisés. L'effet de la température sur l'élimination de la **Rhodamine B** a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C. Des flacons contenant 50 mg de NCA et 50 ml de solution de **Rhodamine B** à une concentration de 50 mg/l à pH initial=4,26 sont placés dans un bain-marie (thermostat) pour préserver la température réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 2h d'agitation. Une fois le temps épuisé les surnageants sont séparés par centrifugation et analysés.

**Figure 18:** Effet de la température sur l'élimination de la Rhodamine B par NCA

Discussion :

Le tracé de la droite $\ln k_d = f(1000/T)$ présentée sur la figure 10 permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée ($\Delta S^\circ/R$) et de la pente ($\Delta H^\circ/R$).

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique.

Les paramètres thermodynamiques :

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre DG° , enthalpie DH° et l'entropie DS° on utilise les équations suivants:

$$\Delta G^\circ - \Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$$

Où :

DH° : l'enthalpie (kJ/mol), DS° : l'entropie en (J/mol. K), T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ molK), q_e : la quantité adsorbée (mg/g) et C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe $\log(q_e/c_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-DH^\circ / 2.303R$ et d'ordonnée à l'origine $DS^\circ / 2.303R$.

Tableau 11 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination de la **Rhodamine B** sur **NCA** :

ΔS (J/mol.k)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)		
		298K	308K	318K
62,542	9,820	-8,7487146	-9,3718146	-9,9949146

- La valeur positive de ΔH a montré que le processus est endothermique.
- ΔS peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.
- La valeur négative ΔG indique le processus d'élimination est spontané.

V.1.5.5. Régénération et réutilisation des matériaux

La matière **NCA** saturés en **Rhodamine B** a été préparée en utilisant de suspension de 300 mg de matière dans 300 ml de solution à 50 mg/l de **Rhodamine B**. Après 2 heures de temps de contact, les suspensions sont centrifugées et la concentration en **Rhodamine B** est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. La matière récupérée est séchée dans l'étuve à une température de 80 °C, Puis les solides sont remis en suspension dans 50 ml de solution d'éthanol. Les suspensions sont agitées pendant 60 min. après filtration et séchage à l'étuve, le matériau est réutilisé pour la sorption de **Rhodamine B** pour un cycle.

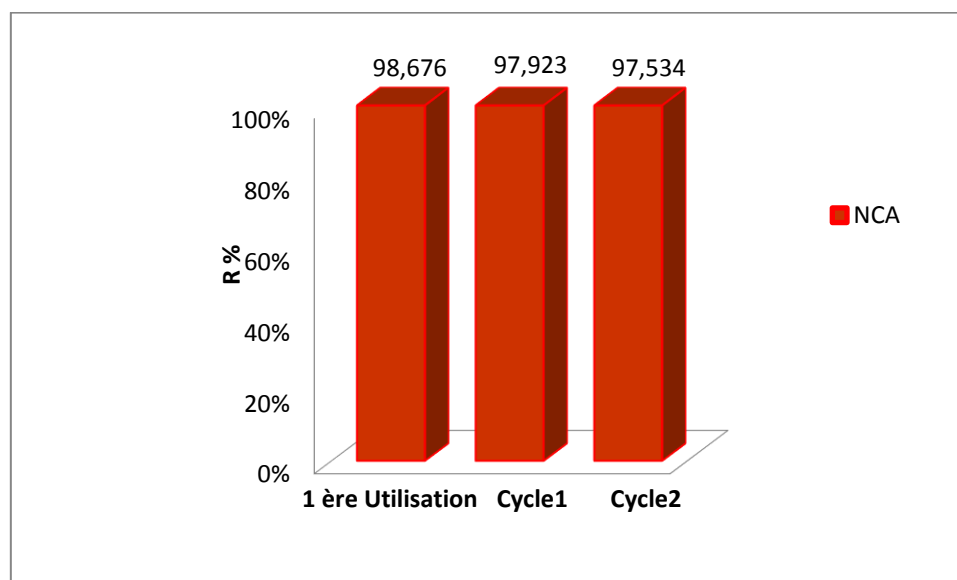


Figure 19 : Comparaison du pourcentage d'élimination de **Rhodamine B** par **NCA** après première utilisation et un cycle de régénération.

Discussion :

L'élimination du **Rhodamine B** par **NCA** a donné un taux maximal égal à 98,676 %. La réutilisation de ce matériau après régénérations avec l'éthanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Partie B :

V. 2. Caractéristiques du colorant du Bleu de Méthylène :

V.2.1. Colorant du Bleu de Méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le **BM** est l'un des polluants communs des effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants.

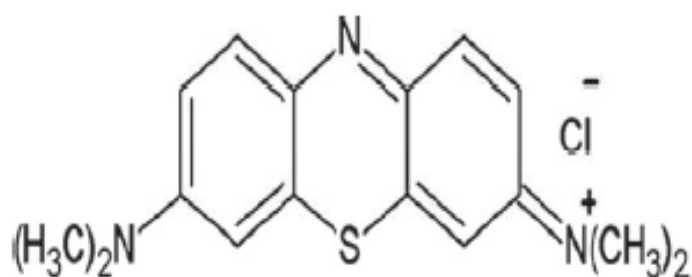


Figure 20 : Structure chimique de la molécule du colorant **Bleu de méthylène (BM)**

Tableau 12: Propriété physico-chimique de Bleu de Méthylène.

Propriétés chimique	Propriétés physique
Formule brute : C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S [Isomères]	T° fusion : 210–211 °C décomposition
Masse molaire ¹ : 319.86 g.mol ⁻¹	Solubilité dans l'eau: élevé à 20 °C
C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %,	
λ_{\max} (nm) = 665	

V.2.2. Spectres d'absorption en UV-visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (JENWAY 7315). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption du **BM** est de 665 nm.

V.2.3. Préparation de solution de colorant BM

Des solutions mères du **BM** avec une concentration de 100 mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du (Bleu de Méthylène (Fluka), teneur en colorant ≥ 90 %), ont été étudiées sur le matériau noyaux de cerise qui présentent une grande surface spécifique.

V.2.4. Etablissement la courbe d'étalonnage :

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [10]. Pour calculer la concentration du **BM** restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance $A = f(C)$) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 5(mg/l), et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

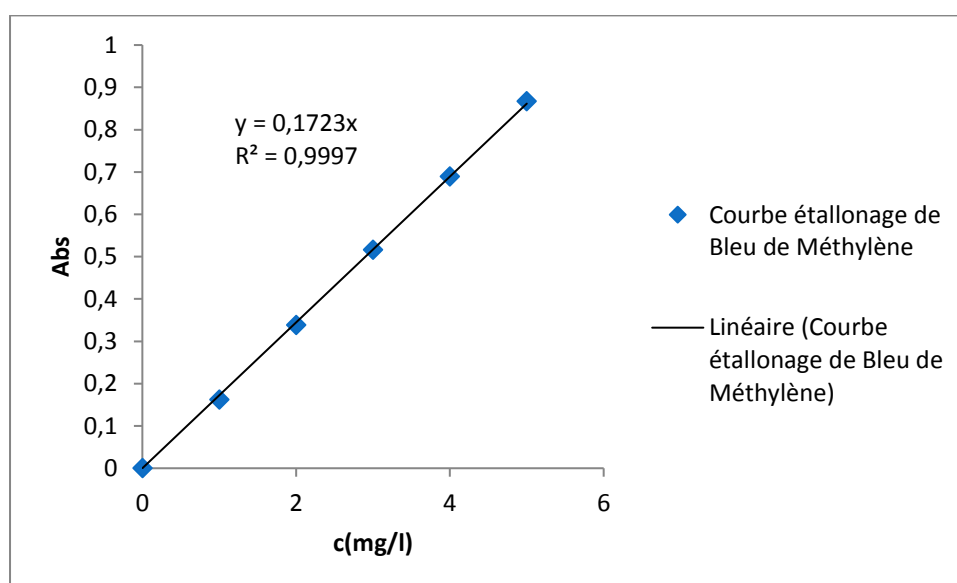


Figure 21: Courbe étalonnage d'adsorption du Bleu de Méthylène

Tableau 13: Variation de la densité optique en fonction de la concentration

C (mg/l)	0	1	2	3	4	5
Abs (u.a)	0	0,162	0,338	0,516	0,689	0,867

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du **Bleu de Méthylène** est : $C_e = \frac{A}{0,1723}$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9997$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du **Bleu de Méthylène**.

V.2.5. Etude de l'élimination des colorants:

V.2.5.1. Etude cinétique de l'élimination du colorant Bleu de Méthylène par le NCA :

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

L'adsorption des colorants cationiques du **BM** sur adsorbant étudié (**NCA**) a été effectuée en « batch ». 50 mg des échantillons de charbons actif est mis en suspension dans des solutions de 50 mL du **BM** de concentration initiale C_0 (100 mg.L⁻¹). Le pH des solutions été ajusté (pH=4.36 pour **BM**).

La série des béchers fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes (8 postes) à température ambiante.

Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 26000 t/mn pendant 1 heure pour **BM** permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration des colorants initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit :

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Où :

q : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (l).

C_i et C_e : sont respectivement, la concentration initiale du soluté et la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

m : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R .

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM fixé.

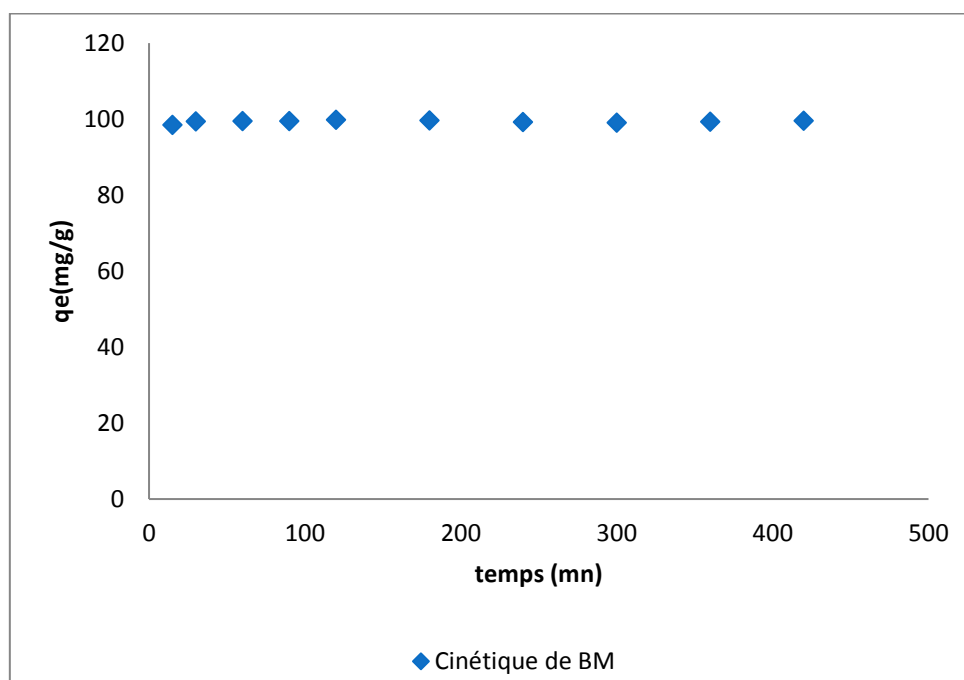


Figure 22: Cinétique d'élimination du **Bleu de Méthylène** par NCA
($m=50$ mg, $V=50$ ml, $pH_{RB}=4.36$, $T=24$ °C et $vit=2600$ tr/min).

Discussion :

D'après la **Figure 12** on remarque que la quantité éliminée du Rhodamine B par la NCA augmente avec le temps, donc la réaction est instantané quel que soit le temps.

V.2.5.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

L'exploitation des résultats de la **figure 13** nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact t en utilisant l'équation $\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$ donne une droite linéaire de pente $-k_1$ et l'ordonnée à l'origine $\ln q_e$ nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e .

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du premier ordre (voir **tableau 14**) ont de larges variations de valeurs, ce suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

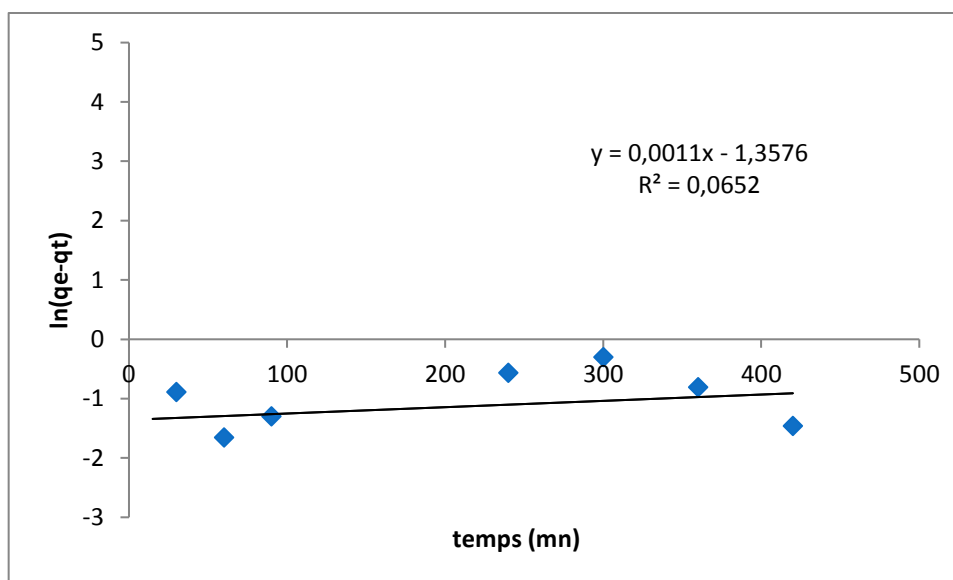


Figure 23: Représentation graphique du modèle cinétique du premier ordre

V.2.5.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre:

L'exploitation des résultats de la **figure 23** ont permis de tracer les graphes $\frac{t}{qt}$ en fonction du temps t en utilisant l'équation $\frac{t}{qt} = \frac{t}{qt} + \frac{t}{(k_2 q_e^2)}$ donnera une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{(k_2 q_e^2)}$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination R^2 et les résultats numériques sont regroupés dans le **tableau 14**. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et calculées, et le modèle

cinétique du deuxième ordre dont les valeurs des coefficients et de détermination sont plus élevées que 0,99.

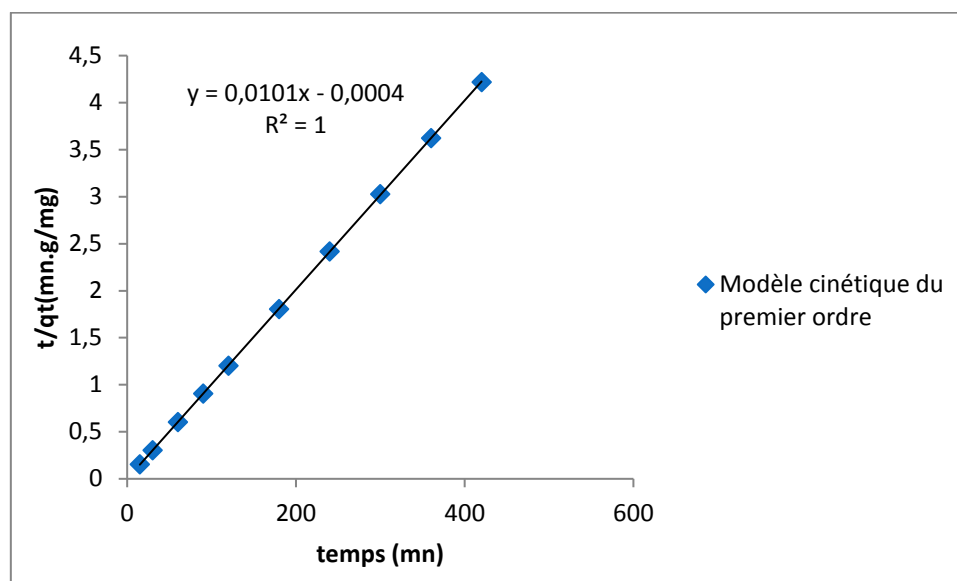


Figure 24: Représentation graphique du modèle cinétique deuxième ordre.

Tableau 14: Paramètres cinétiques d'adsorption du **Bleu de Méthylène** sur **NCA** :

Matériau	Colorant	Cinétique du premier ordre			Cinétique du deuxième ordre			
		K_1 (mn ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	K_2 (g/mg/mn)	R^2
NCA	Bleu de Méthylène	0.0011	99.506	0.0652	99.820	99.009	0,0101	1

Discussion :

On comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de ces résultats **Tableau 14** que l'élimination du colorant **Bleu de Méthylène** est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre avec un temps de contact optimum de 60 minutes pour une concentration initiale de colorant 100 mg/l.

V.2.5.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Bleu de Méthylène (BM) par noyau de la cerise (NCA) :

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il n'a aucun effet sur la quantité adsorbée. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BM par les NCA en utilisant 50 ml de chaque colorant de concentration initiale 100 mg/l de BM à pH naturel = 4.36, une température 24°C et un temps de contact de 60 min, la quantité de charbon actif utilisée est 50 mg. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3,00; 5,00; 8,00; 10,00; 12,00; et (pH naturel) en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant 60 minutes. Les suspensions sont séparées par centrifugation à 2600 tours/mn. Le filtrat contenant les concentrations restantes de Bleu de Méthylène analysé à 665 nm respectivement par spectroscopie UV-Visible. Les résultats sont représentés sur la **figure 24**.

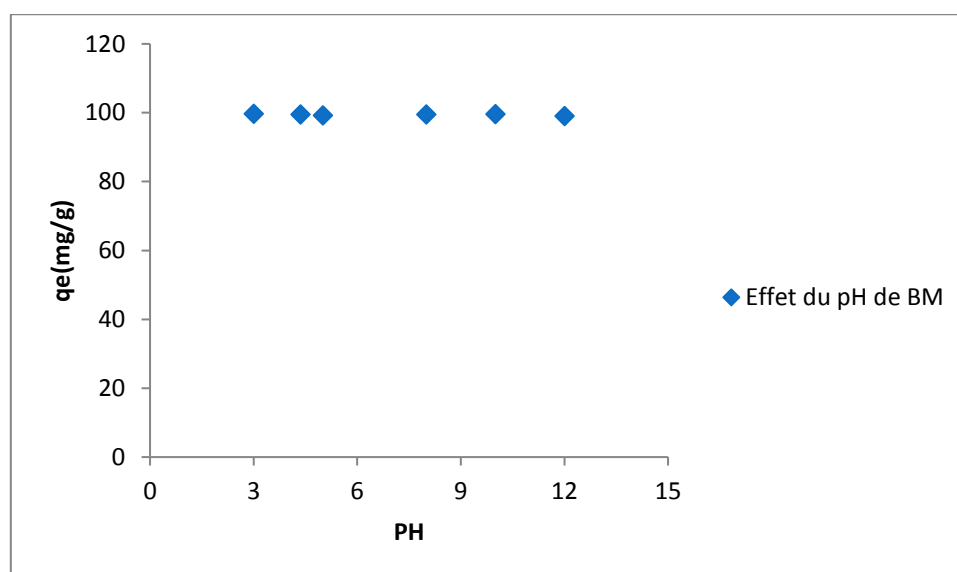


Figure 24: effet du pH sur l'adsorption du BM par les NCA. (m=50 mg, V=50 ml, T=24°C, C=100mg/l et vit=250 tr/min)

Discussion:

L'examen de la **Figure 24** permet de constater que le domaine de pH de 3 à 12 les quantités des colorants éliminées q_e par unité de masse de **NCA** sont constantes ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination des réactions de colorant **BM**.

V.2.5.3. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de NCA dans 50 ml de solutions dont la concentration en **Bleu de Méthylène** varie entre 25_400 mg/l à pH initial=4,36 pendant un temps de contact de 1 heure.

Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich et Langmuir. Ils sont reportés dans les graphes des figures ci-dessous.

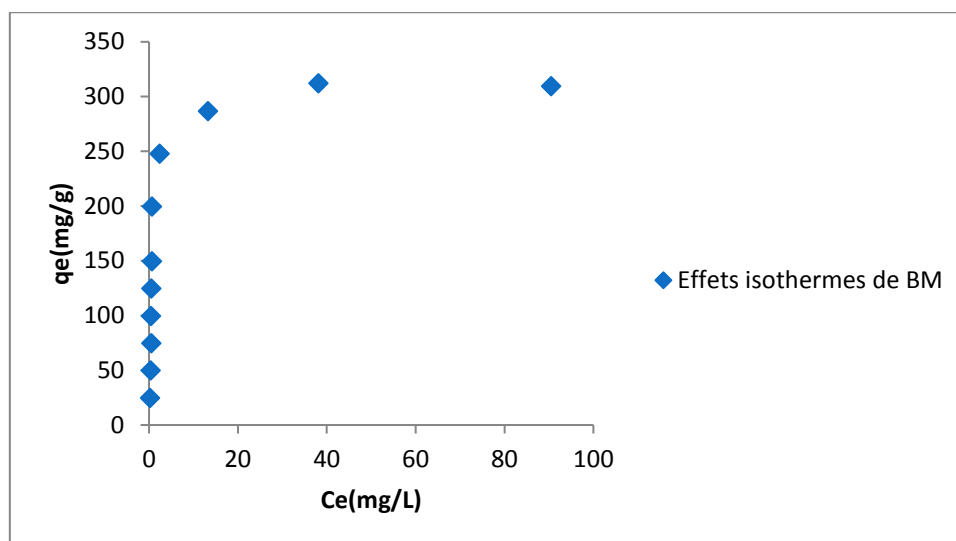


Figure 25: Isothermes d'adsorption de la **Bleu de Méthylène** par NCA

Discussion :

D'après la **Figure 25** on constate qu'il y a augmentation du Bleu de Méthylène par gramme de NCA en fonction de la concentration d'équilibre jusqu'à un palier de saturation.

V.2.5.3.1. Modèle de Langmuir :

L'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{Ce}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{q_{max} \cdot b} + \frac{Ce}{q_{max}}$$

Le tracé de la courbe $Ce/(x/m)=f(Ce)$ permet de déterminer les valeurs de q_{max} et b .

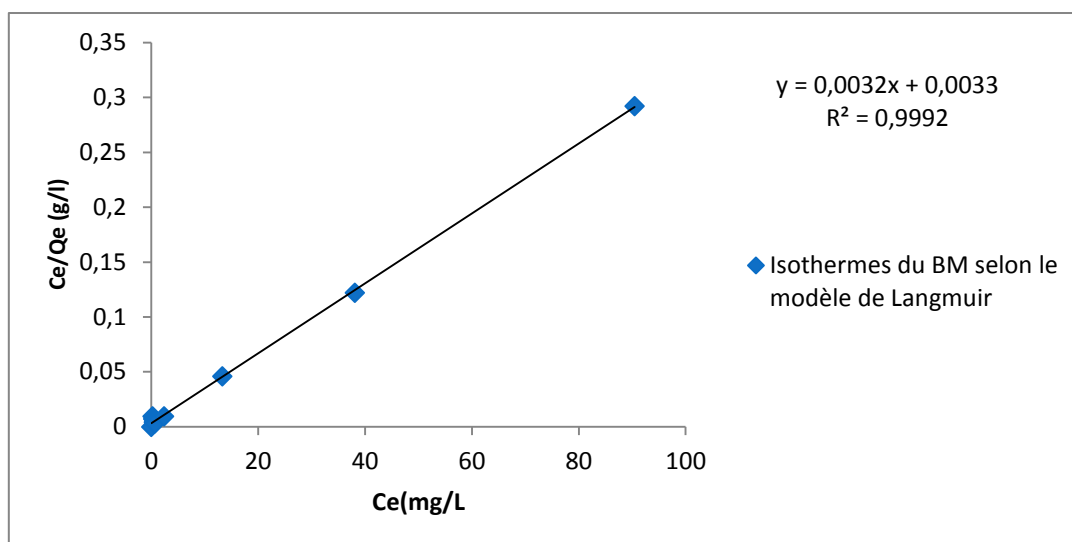


Figure 26: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par NCA

V.2.5.3.2. Modèle de Freundlich :

L'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant :

$$\ln \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln K$$

Le tracé de la courbe $\ln(x/m) = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich.

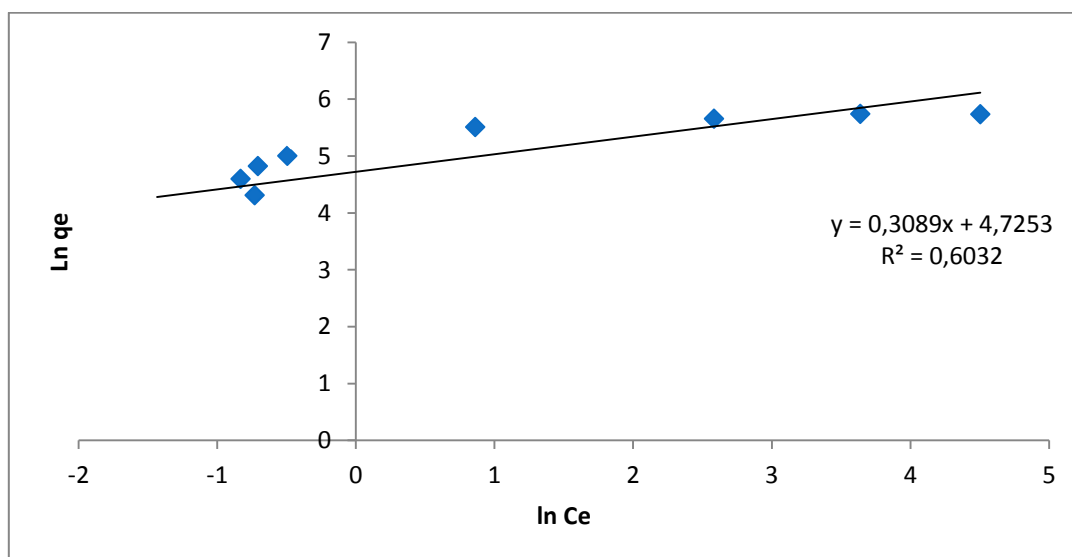


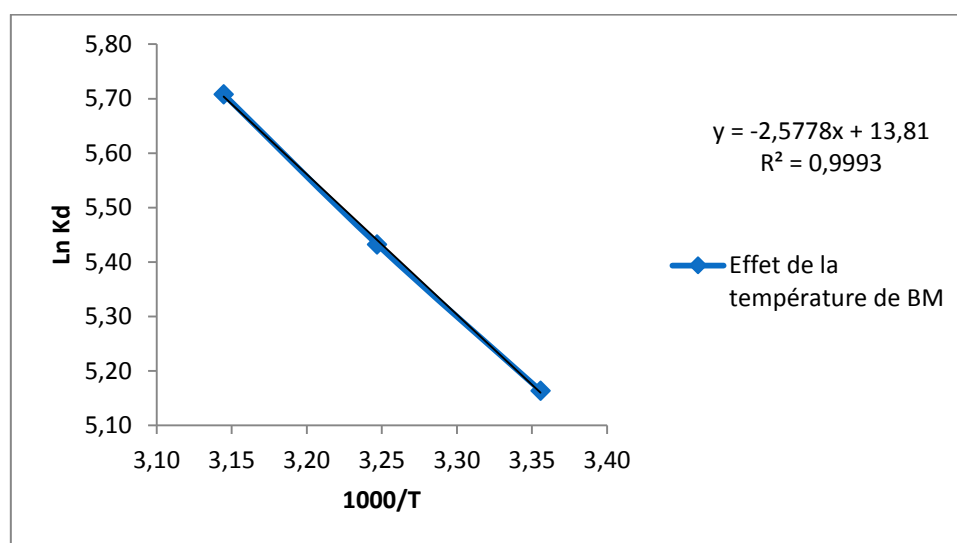
Figure 27: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par NCA.

Tableau 15: Les paramètres des isothermes d'adsorption de **Bleu De Méthylène** sur **NCA** :

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
R ²	b	Q _{max} (mg/g)	Pente	R ²	K _F	n	pente
0,9992	0,9696	312,5	0,0032	0,6386	4,121	3,098	0,3089

V.2.5.4. L'étude de l'effet de la température :

L'effet de la température sur l'élimination du **Bleu de Méthylène** a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C. Des flacons contenant 50 mg de **NCA** et 50 ml de solution du **Bleu de Méthylène** à une concentration de 100 mg/l à pH initial=4,36 sont placés dans un bain-marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 1h d'agitation. Une fois le temps épuisé les surnageants sont séparés par centrifugation et analysés.

Figure 28: Effet de la température sur l'élimination du **Bleu de Méthylène** par **NCA**

Discussion :

Le tracé de droite $\text{Ln}k_d = f(1000/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée et de la pente.

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique que le phénomène est exothermique. .

Tableau 16 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du **Bleu de Méthylène** par NCA :

ΔS (J/mol.k)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)		
		298K	308K	318K
114,816	-21,432	-24,853346	-24,968162	-25,083

- La valeur positive de ΔH a montré que le processus est exothermique.
- ΔS peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.
- La valeur négative ΔG indique le processus d'élimination est spontané.

V.2.5.5. Régénération et réutilisation des matériaux :

La matière NCA saturés en **Bleu de méthylène** a été préparée en utilisant de suspension de 300 mg de matière dans 300 ml de solution à 100 mg/l de **Bleu de Méthylène**. Après 1 heure de temps de contact, les suspensions sont centrifugées et la concentration en **Bleu de Méthylène** est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. La matière récupérée est séchée dans l'étuve à une température de 80 °C, Puis les solides sont remis en suspension dans 50 ml de solution d'éthanol. Les suspensions sont agitées pendant 60 min. après filtration et séchage à l'étuve, le matériau est réutilisé pour la sorption de **Bleu de Méthylène** pour un cycle.

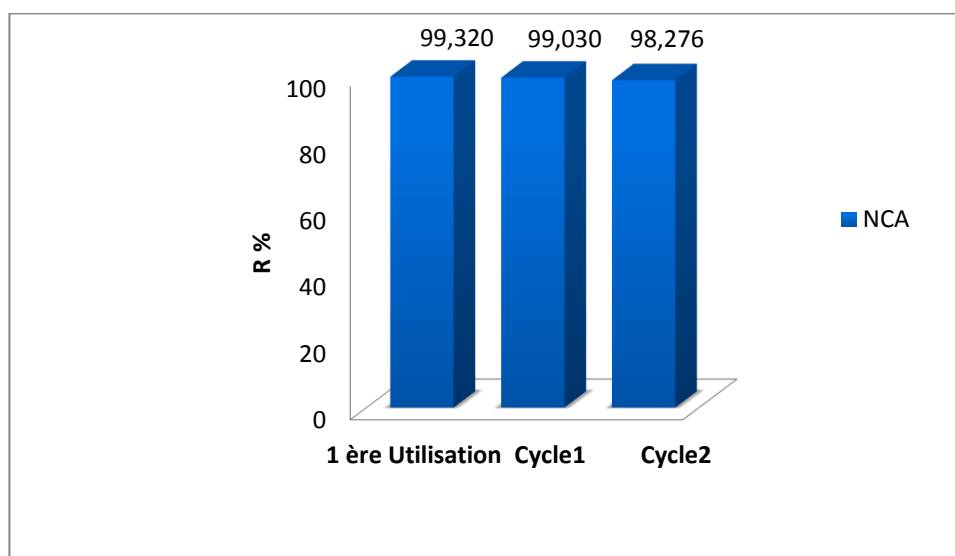


Figure 29 : Comparaison du pourcentage d'élimination du **Bleu de Méthylène** par NCA après première utilisation et un cycle de régénération.

Discussion :

L'élimination du **Bleu de Méthylène** par **NCA** a donné un taux maximal égal à 99,320%. La réutilisation de ce matériau après régénérations avec l'éthanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

Conclusion

L'étude réalisée dans ce travail concerne la carbonisation d'un matériau d'origine végétale dure; les noyaux de cerise; pour le transformer en charbon, puis l'utiliser pour l'adsorption des métaux lourds.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorants cationiques RB et BM).

Le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Les noyaux de cerise forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds après leur carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.

Listes des Références

- [1] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [4] Grégorio Crini. 2005 « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog.polym* ».
- [5]-B.Adams, H.C.Thomas, *Am.Chem.Soc.*, 8, 79-86, 1944.
- [6]-C. H Giles, T. H. Macewan, D.Smith, *J. Chem. Soc.*, 3973-3993, 1960.
- [7]-I. Langmuir, modelisation of adsorption, *Phys. Rev.*, 6, 1361-1403, 1915. Eyrolles, 85-96, Paris, 1992.
- [8]-N.Bougdah, étude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite, mémoire de magister, Université de Skikda, 2007.
- [9]-W. J. Weber., B. M. Vanvielt., *Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor.*, 1, 15, 1980.
- [10]-C. D. S. Tomlin, *The pesticide manual, a world compendium*, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition, 68-125, 1997.
- [11]-La franque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, *Phys.Chem.*, 9, 5-49, 1993.
- [12]-W. J. Weber., B. M. Vanvielt., *Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor.*, 1, 15, 1980.
- [13]-I. Langmuir, modelisation of adsorption, *Phys. Rev.*, 6, 1361-1403, 1915.
- [14]-H.Freundlich, An adsorption in solutions, *Phys.Chem*, 8, 89-146, 1906.
- 15 H.Freundlich, An adsorption in solutions, *Phys.Chem*, 8, 89-146, 1906.
- [16]-H.Freundlich, An adsorption in solutions, *Phys.Chem.*, 8, 89-146, 1906.
- [17]-D.Guignard, *L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique*, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, 1992.

- [18]-E.G. Dégréement, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique :Application au traitement des eaux : Etude préliminaire, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.
- [19]-V. Kirev, cours de chimie physique, Edition Mir. Moscou URSS, 720, 1975.
- [20] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [21] Karl W., Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [22] Encyclopédie UNIVERSALIS. Les colorants (2003).
- [23] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238
- [24] Leyvia-Ramos, R.; Rangel-Mendez, J.; Mendoza-Barron, J.; Fuentes-Rubro, L. Wat. Sci. Tech., A 28 (1997)113-133
- [25] Davies, R. A., Kaempf, H. J. and Clemens, M. M., Chem. Ind. 9 (1978) 827-831
- [26].Traneg U.K, Suiclan M.T., water Res. 23,267-273(1989).
- [27] Perrin R., Scharef J.P., Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris (1995).
- [28] Wallace T.R., Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial TextileWastewaterContainingAzo Dye Compounds. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [29] A. Anliker, Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74. (1979).
- [30] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew, Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. (1981).
- [31] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991)
- [32] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998).
- [33] Barclay.S, Bulckley. C, « waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner roduction, the pollution research group », University of Natal Durban, for the South African. Water Research Commission 2000.
- [34] T.KURBUS, Y. M. SLOKAR, A .M. LE MARECHAL, « the study of the effet of vanables on H₂O₂/UV. Decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments», 2002, 54, 67-78.
- [35] H. BELAYACHI 2008-2009 « préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de Raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solution

simples et binaires diplôme de Magister, Université de Mostaganem.

[36] Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).

[37] Vendevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W., Chem J., Technol. Biotechnol. 72, 289-302 (1998). [38] Zawlotzki Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée (2004).

[39] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., Environ. Technol. 15, 917-929 (1994).

[40] MOHAMMED JUNAID KHAN PhD Scholar IOP, Pt. RAIPUR

[41] L. D Benefield, J.F. Judkins, B. L. Weand, Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J) 07632, 510, 1982.

[42] J. Rodier, Mémento, technique de l'eau. 9ème Edition, 520, 1989.

[43] J. De Laet, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, 1988.

[44] M. Smisek, S. Cerney, J. Chem. Soc., 45, 89-246, Amsterdam, 1970.

[45] M. Cole, C.R.A. Paris, 272D, 1216-1218, 1971.

[46] Johnson, B. C., Sinha, R. K., and Urbanic, J. E., U. S. Patent 4, 014, 817, Mar. 29, (1977).

[47] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975).

[49] Kinoshita, K. Ch.3: Chemical and surface properties Ch.4: Chemical reactions dans " Carbon, electrochemical and physicochemical properties" (1988).

[48] Bousrih Maamar 2013-2014 Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de master II en chimie « Analyse spectrale en chimie de master II ».

[50] Kinoshita, K. Ch.3: Chemical and surface properties Ch.4: Chemical reactions dans " Carbon, electrochemical and physicochemical properties" (1988).

[51] Copyright © 2016 Questions de Forme.