



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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} BELLA HADJIRA

Thème

**ELIMINATION DES COLORANTS TEXTILES PAR DES
ECORCES D'AMANDES ACTIVEES**

Soutenu le : 24/05/2017 devant la commission d'examen :

Président : Mr. C.HARRATS

Université de Mostaganem

Examineur : Mdm.A.MASAOUDI

Université de Mostaganem

Rapporteur : Mr.F.BELHALFAOUI

Université de Mostaganem

2016-2017

SOMMAIRE

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

1. LA PARTIE THEORIQUE.

Chapitre I : Généralités sur L'adsorption

I .1. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	3
I .2. Différents types d'adsorption	4
I .2.1. Adsorption chimique	4
I .2.2. Adsorption physique	4
I .3. Facteurs influençant d'adsorption.....	4
I .4. Isotherme d'adsorption.....	4
I .4.1. Modèles l'isothermes.....	5
I .4.1.1. Modèle de Langmuir	5
I .4.1.2. Modèle de Freundlich	6
I .5. Cinétiques d'adsorption.....	7
I .5.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	7
I .5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	8
I .6. Etude des paramètres thermodynamiques	8
I .6.1. Coefficient de distribution.....	8

Chapitre II : Les colorants

II.1. Généralités sur les colorants.....	10
II.2. Définition.....	10
II.3. Nature des colorants.....	11
II.3.1. Colorants naturels.....	11
II.3.2. Colorants synthétiques.....	11
II.4. Classification des colorants.....	11
II.5. Utilisation des colorants.....	12
II.6. Toxicité des colorants.....	12
II.7. Les dangers à long terme.....	13
II.8. Méthode de traitement des rejets liquides.....	13
II.9. Elimination des colorants.....	14
II.9.1. Traitement physico-chimique.....	14
II.9.2. Traitement biologique.....	15
II.9.2. 1. Traitement aérobie	15

SOMMAIRE

II.9.2. 2. Traitement anaérobie	15
II.9.3.L'adsorption par charbon actif.....	15

Chapitre III : Les adsorbants

III. Généralités sur les adsorbants.....	16
III.Définition.....	16
III.1.Les adsorbants industriels.....	16
III.2.Charbon actif.....	17
III.3.Définition.....	17
III.4.Structure poreuse d'un charbon actif	18
III.6. Différentes types de charbon actif.....	18
III.6.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	18
III.6.2. Charbon actif granulé (CAG).....	18
III.8. Principales voies de fabrication de charbon actif.....	19
III.8.1. Activation physique.....	19
III.8.2. Activation chimique.....	20
III.9. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	20
III.6.Ecorce d'amande	21

Chapitre IV: Spectrophotométrie UV –Visible

IV.1.Définition.....	22
IV.2.Le spectrophotomètre.....	22
IV.3.Les principes de la loi de Beer-Lambert	23
IV.4.Les avantages de l'analyse spectrophotométrie.....	23

SOMMAIRE

2. LA PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V : Etudes expérimentale

PARTIE A : COLORANT VERT DE MALACHITE.

V.1. Colorant Vert de malachite.....	24
V.1.1. Etablissement la courbe d'étalonnage	25
V.1.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant (MV) par EAA.....	26
V.1.3. Etude cinétique de l'élimination du colorant Vert de malachite par le EAA	27
V.1.4. Modélisation de la cinétique.....	28
V.1.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	28
V.1.4.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	29
V.1.5. Isothermes d'adsorption	30
V.1.5.1. Modèle de Freundlich	31
V.1.5.2. Modèle de Langmiur	32
V.1.6. l'effet de la température	33

PARTIE B : COLORANT CRISTAL VIOLET

V.2. Colorant du Cristal violet	34
V.2.1. Etablissement la courbe d'étalonnage	34
V.2.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant C.V par (EAA)	35
V.2.3.1 Etude cinétique de l'élimination du colorant C.V par le EAA	36
➤ V.2.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	37
➤ V.2.3.2. Modèle cinétique du deuxième ordre	
V.2.4. Isothermes d'adsorption	40

SOMMAIRE

➤ V.2.5.3.1. Modèle de Langmuir	41
➤ V.2.5.3.2. Modèle de Freundlich	41
V.2.5.l'effet de la température	43
V.2.6.Régénération du support.....	44
V.2.6.1. Régénération et réutilisation du matériau.....	44
Conclusion.....	46

INTRODUCTION GENERALE

Les activités humaine sans cesse croissantes génèrent des quantités de plus importantes d'effluent solides, liquides et gazeux. Les effluents liquides des diverses industries contiennent des polluants de nature organique et inorganique souvent toxiques pour l'homme et l'environnement. Leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner une pollution de la nappe phréatique et des eaux de surface. Les conséquences de ces rejets sont d'une part une diminution des ressources en eau potable et une perturbation des équilibres de l'écosystème [1].

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

Ainsi, l'eau est un élément vital pour l'être humain. Il est important de l'avoir en quantité suffisante et en qualité garantissant une vie saine, durable et sans danger à long terme [2].

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

INTRODUCTION GENERALE

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.[3]

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale, précédées d'une synthèse des travaux de recherche liés 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'adsorption 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.

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.

MV : Malachite vert.

CV : Cristal violet.

EAA :Ecorce d'amande active

III. Généralités sur les adsorbants :

III.1. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 2000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [35].

III.2. 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 zéolithes naturelles et en 1950 les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants.

Tableau 1 : 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 *Charbons adsorbants	*Décoloration et raffinage des sucres, purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, purification de l'eau, récupération de métaux précieux. *Récupération des solvants, désodorisation,

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

III.3. Charbon actif :

Le mot «charbon» est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0.2 – 10 %) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel).

III.3.1. 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.

III.3.2 .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 :

Tableau 2: 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

III.4.Différents types de charbon actif :

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

III.4.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

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



Figure .4: CA en poudre

III.4.2. Charbon actif granulé (CAG):

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur.



Figure 5 :CA en Grain

Le tableau suivant résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [36].

Tableau 3 : 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.

III.5. Principales voies de fabrication de charbon actif :

III.5.1. 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.

III.5.2. 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.

III.6. 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 [37].

III.7.écorce d'amande :

L'**amande** est un fruit à reconnaissable par sa forme ovoïde et sa peau , comme celle d'une pêche. A l'intérieur de cette coque verte, on retrouve le noyau, l'amandon, qui renferme lui-même deux petites graines : les amandes.

Le fruit est originaire d'Asie Centrale et s'est fait connaître des Romains sous le nom de « noix grecque ». Au Moyen Age,on incorporait volontiers l'amande dans les plats sucrés ou salés.

L'amande fraîche se décline en deux saveurs : douce ou amère,Elle présente l'avantage de s'accommoder de plusieurs formes ; sucrée en collation ou dans les céréales le matin;version salée pour relever des plats à base de poisson,de légumes ou de viande. il en existe une cinquantaine de variétés.

L'amande est le fruit à coque contenant le plus de fibres,dont la majorité (80%) sont des fibres insolubles.



Figure 6 :d'amande

IV.1. Colorant Vert de malachite :

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert .il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada , on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant , en raison de sa facilité et du faible cout de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

Ses propriétés physiques-chimiques les plus connues sont :

Formule chimique brute : $C_{50}H_{52}N_4O_8 \cdot C_2H_2O_4$.

Masse molaire : 929 g/mol.

Apparence : cristaux vert foncé.

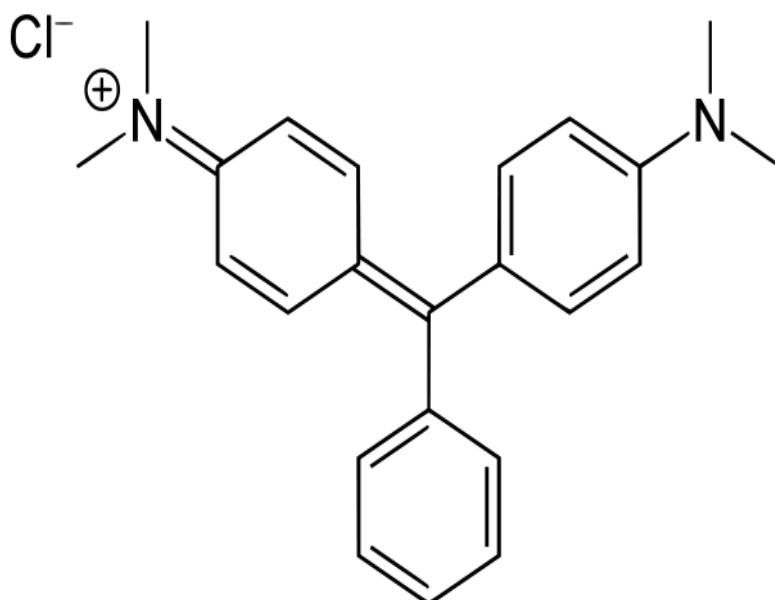


Figure 9 : Structure chimique de la molécule du colorant Vert de Malachite .

IV.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage pour melachite verte :

L'analyse des solutions du **Melachite Verte (M.V)** a été effectuée avec un spectrophotomètre UV-Visible (UV mini-1240, SHIMADZU). La longueur d'onde utilisée pour le M.V est $\lambda_{\max} = 616$ nm. A cette valeur nous avons établi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant pour des valeurs comprises entre 0 et 5 mg/l.

Tableau 4 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration :

C (mol/l)	0	1	2	3	4	5
Abs (u.a)	0	0,186	0,380	0,579	0,742	0,937

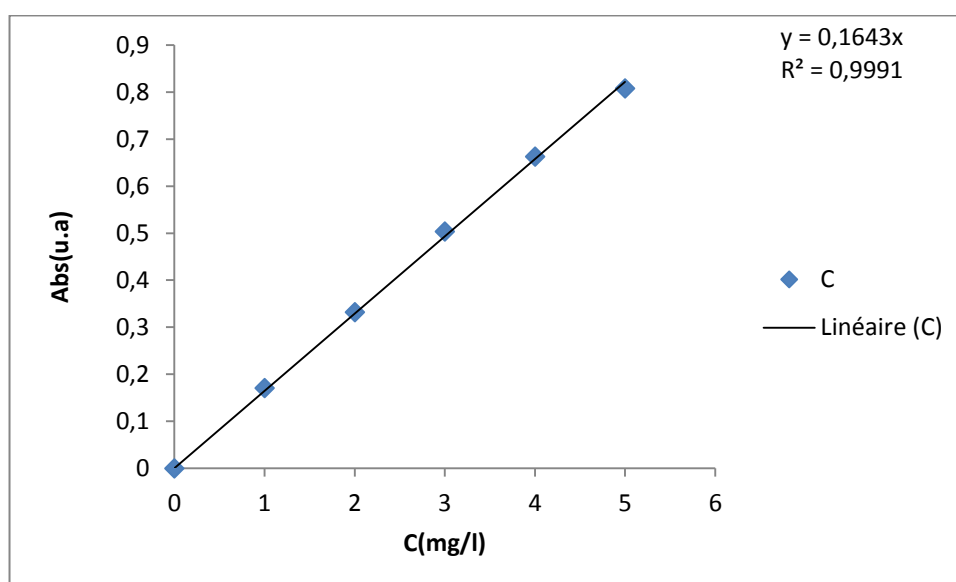


Figure 10 : Courbe d'étalonnage du Melachite Vert.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du M.V est : $C = \frac{A}{0,164}$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues du colorant.

IV.3. Effet du pH de la solution sur l'élimination du Melachite Vert (M.V) par le Ecorce d'Amande Activé (EAA) :

Dans une série de béchers, on a pris 50 ml de la solution du M.V de concentration 250 mg/l avec 50 mg de EAA. Dans chacune des solutions, nous avons varié les pH allant de 3 à 12. Ces mélanges sont laissés sous agitation pendant 24h puis centrifugés. Ces échantillons ont été analysés par le spectrophotomètre (UV mini-1240, SHIMADZU) à 616 nm.

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

$$q_e = x/m = (C_i - C_e) * v/m$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l).

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

V : volume de la solution (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats d'analyse des surnageants sont illustrés dans la figure qui suit.

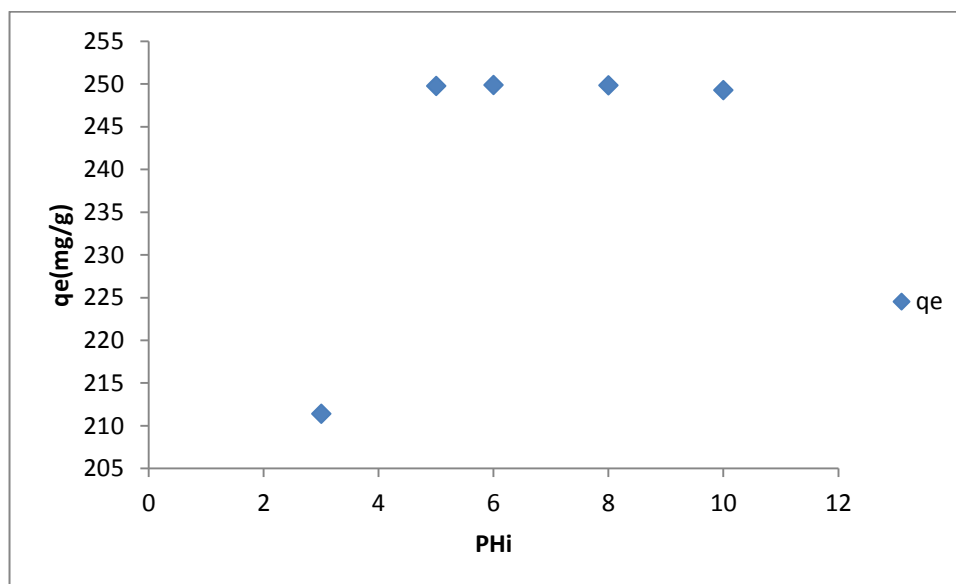


Figure 11 : Effet du pH sur l'élimination du M.V par le EAA.

Interprétation :

L'examen de la figure 8 permet de constater que dans un domaine de pH allant de 3 à 12, les quantités de colorant éliminées par unité de masse de notre support EAA sont presque constantes. Nous pouvons donc conclure que le pH n'a aucun effet sur l'adsorption du M.V.

IV.4. Etude cinétique de l'élimination du M.V par le EAA :

Cette étude a été effectuée pour déterminer le temps de contact au bout duquel l'équilibre s'établit.

A plusieurs aliquotes de 50 ml de solutions de M.V (250 mg/l, à pH initial= 5.6), on ajoute 50 mg de EAA. Ces mélanges sont mis sous agitation pendant des durées allant de 15 à 240 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, les surnageants sont séparés par centrifugation. La concentration résiduelle en colorant est déterminée par un spectrophotomètre à 616 n.m. La représentation graphique de l'évolution de la quantité éliminée du M.V par le EAA est la suivante :

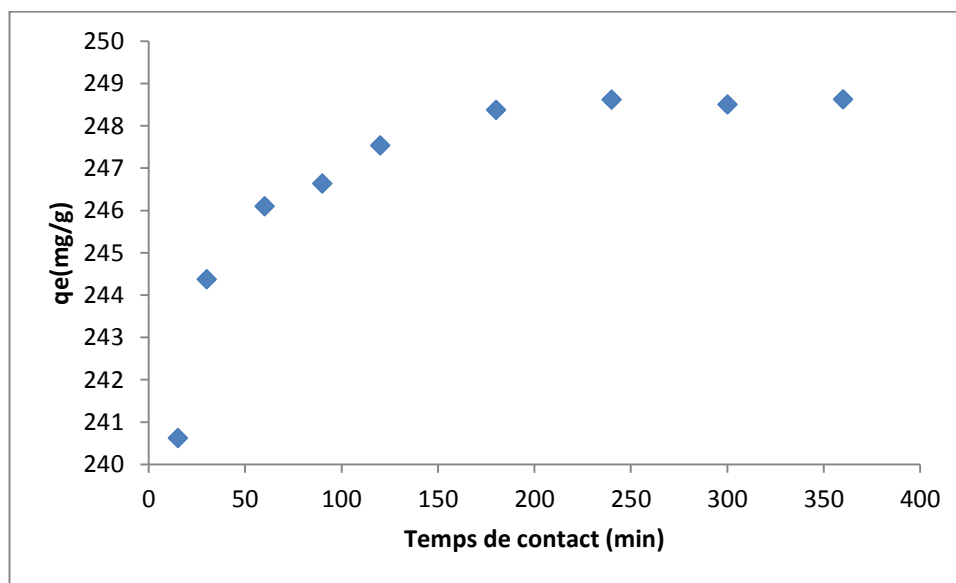


Figure 12 : Cinétique d'élimination du M.V par EAA.

Interprétation :

D'après le graphe ci-dessus, on remarque que la quantité maximale adsorbée est atteinte dès les 180 minutes. De 15 minutes jusqu'à 180 minutes la quantité adsorbée par notre support est pratiquement la même et donc nous avons pris 60 minutes comme le temps optimal par mesure de précaution.

IV.5. Modélisation de la cinétique :

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

IV.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

L'exploitation des résultats de la **figure IV.4** 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 IV.2**) ont de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.

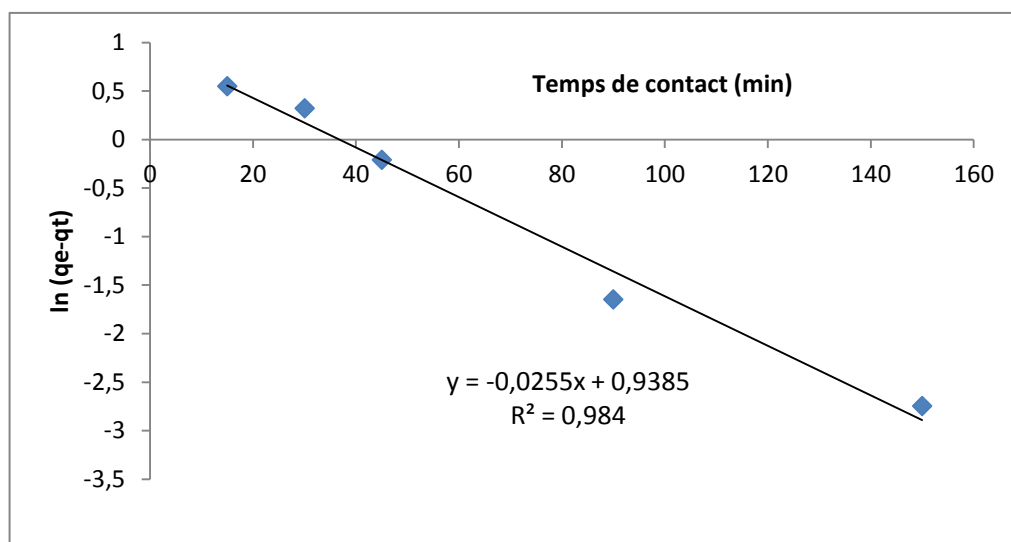


Figure 13 : Représentation graphique du modèle cinétique de premier ordre.

IV.5.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

L'exploitation des résultats de la **figure IV.4** a permis de tracer les graphes $\frac{t}{qt}$ en fonction du temps t en utilisant l'équation $\frac{t}{qt} - \frac{t}{qt} + \frac{t}{k_2 q_e^2}$ donnant une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{t}{k_2 q_e^2}$.

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 IV.2**.

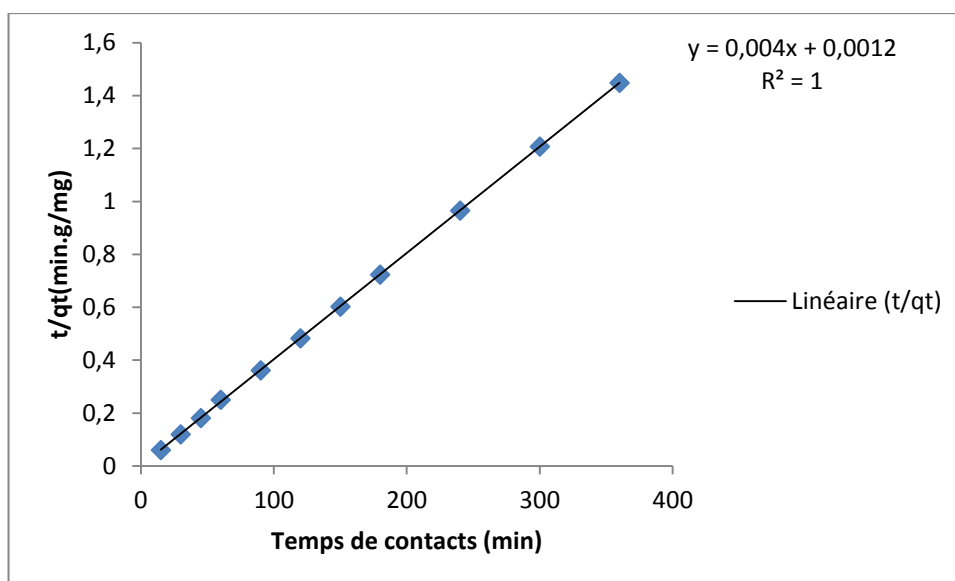


Figure 14: Représentation graphique du modèle cinétique du deuxième ordre.

Tableau 5 : Paramètres cinétiques d'adsorption du M.V sur EAA :

Matériau	Colorant	Cinétique du premier ordre			Cinétique du deuxième ordre			
		K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	K_2 (g/mg/mn)	R^2
EAA	M.V	0,025	2,55486657	0,984	248.38	250	0,016	1

Interprétation :

En comparant les coefficients de détermination et les quantités adsorbées calculées à l'équilibre des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de

ces résultats que l'élimination du M.V est mieux décrite par le modèle cinétique du deuxième ordre.

IV.6. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de EAA, dans 50 ml de solution dont la concentration en M.V varie entre 200 et 600mg/l à pH naturel=5,6 pendant un temps de contact de 180 minutes. Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich et Langmuir.

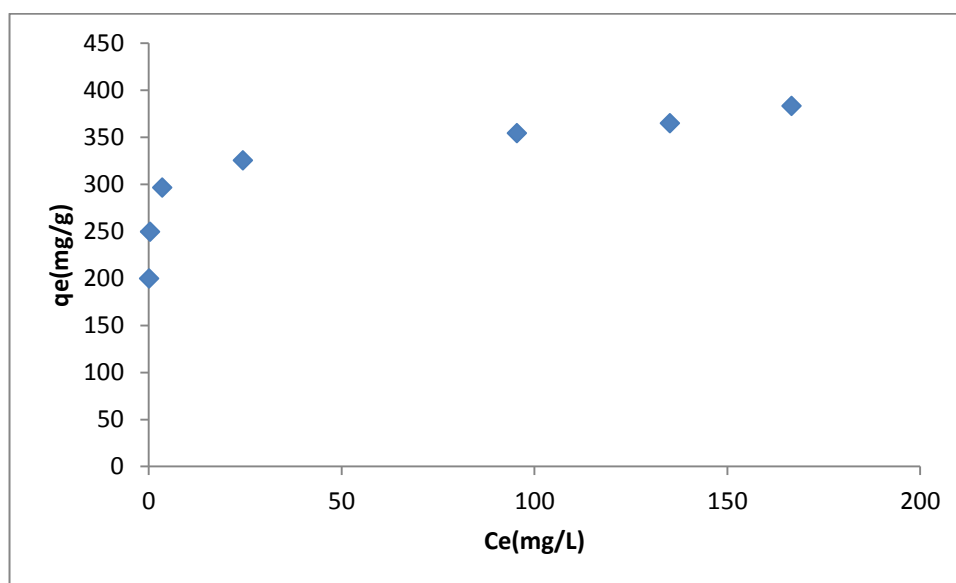


Figure 15 : Isothermes d'adsorption du M.V par EAA

Interprétation :

L'allure du graphe indique que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration du colorant à l'équilibre augmente jusqu'à atteindre la stabilité de la quantité adsorbée qui correspond au seuil de saturation maximale d'adsorption.

IV.6.1. Modèle de Freundlich :

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

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

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

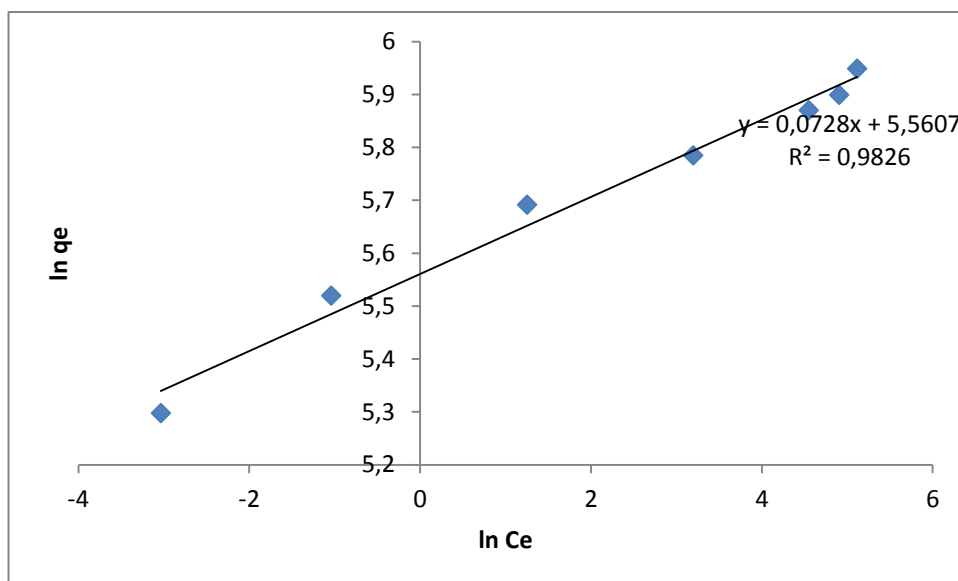


Figure 16 : Isotherme de Freundlich pour l’adsorption du M.V par le EAA.

IV.6.2. Modèle de Langmuir :

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

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

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

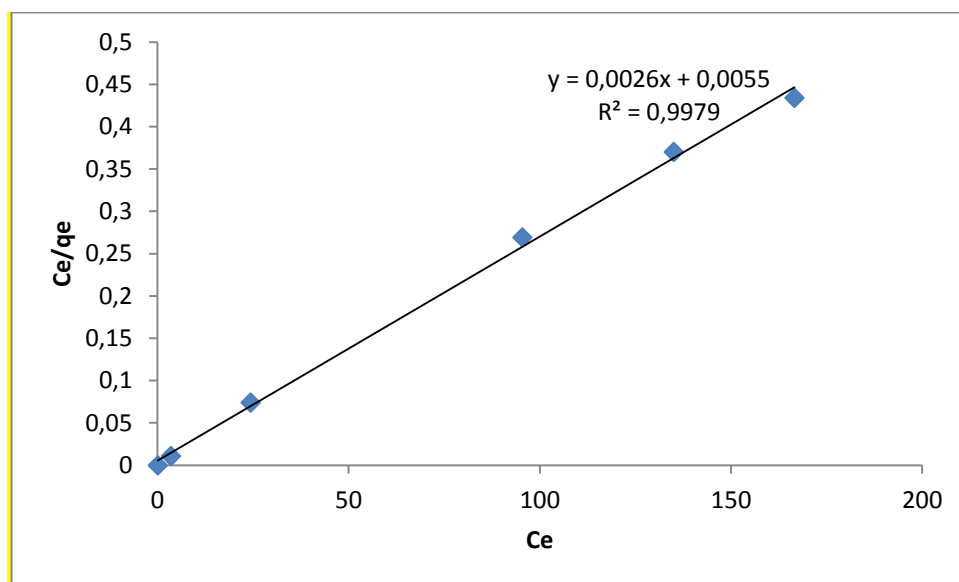


Figure 17 : Isotherme de Langmuir pour l’adsorption du M.V par le EAA.

Tableau 6 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du M.V sur le EAA :

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
R ²	b (l/mg)	Q _{max} (mg/g)	Pente	R ²	K _F	N	Pente
0,997	0,005	500	0,002	0,982	259.8228	13.88889	0,072

IV.7. L'étude de l'effet de la température :

Nous avons étudié l'influence de trois températures : 25 ,40 et 55 °C. Des flacons contenant 50 mg de **EAA** et 50 ml de solution du **M.V** à 250 mg/l sont placés dans un bain marie. Les suspensions sont mélangées pendant 60 minutes puis elles sont séparées par centrifugation.

Les surnageants sont analysés par spectrophotométrie à 616 nm.

Les résultats obtenus à différentes températures nous permettent de déterminer le coefficient de distribution « K_d », ainsi que les paramètres thermodynamiques selon l'équation ci-dessous:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

On trace la droite le coefficient représentant $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer ces paramètres.

Le coefficient de distribution est calculé à partir de formule suivante:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} * \frac{V}{m}$$

Avec:

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l).

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

V : le volume de la solution en ml.

m: masse de l'adsorbant (g).

Le graphe ci-après **figure IV.9** présente l'influence de la température sur l'adsorption du M.V par le NAA.

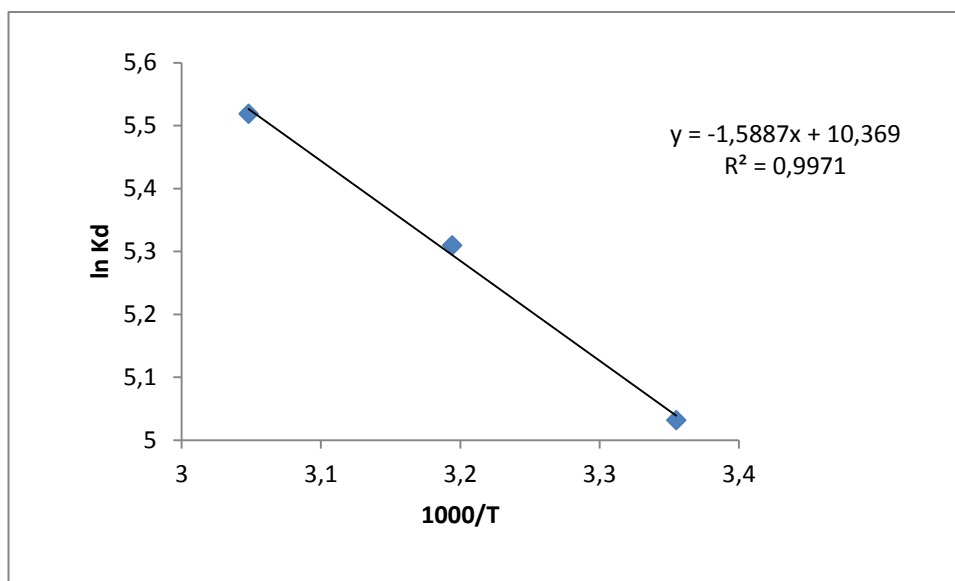


Figure 18 : Influence de la température sur l'adsorption du M.V par le EAA.

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau qui suit :

Tableau 7 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du M.V par le EAA

ΔS (J/mol.k)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)		
		298K	313K	328K
86.13304	13.20263	-12.46501	-13.75701152	-15.04900712

Interprétation

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 que le processus d'élimination est spontané.

Listes des Références

- [1] V.K. Gupta, 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] Lafranque, 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 Textile Wastewater Containing Azo 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, properties 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 production, 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 effect of variables 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 solutions

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.

Liste des Figures

CHAPITRE 1 : L'ADSORPTION.

Figure 1: Principe du phénomène de l'adsorption.

Figure 2: Modèle d'adsorption de Langmuir.

Figure 3 : Modèle d'adsorption de multicouche.

CHAPITRE III : LES ADSORBANTS.

Figure 4 : CA en poudre.

Figure 5 : CA en Grain.

Figure 6 : Les amandes.

CHAPITRE IV : LA SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.

Figure 7 : Schéma d'un spectrophotométrie.

Figure 8 : Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotométrie.

CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE.

Figure 9 : Structure chimique de la molécule du colorant Vert de Malachite (M.V).

Figure 10: Courbe étalonnage d'adsorption de la Vert de malachite à 616 nm.

Figure 12: Cinétique d'élimination de la Vert de malachite par EAA.

Figure 14: effet du pH sur l'adsorption du MV par les EAA.

Figure 15: Isothermes d'adsorption de la Vert de malachite par EAA.

Figure 16: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Vert de malachite par EAA.

Figure 17: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de la Vert de malachite par EAA.

Figure 18: Effet de la température sur l'élimination de la Vert de malachite par EAA.

Figure 20 : Structure chimique de la molécule du colorant Cristal violet (C.V).

Figure 21: Courbe étalonnage d'adsorption de la cristal violet (C.V).

Figure 22: Cinétique d'élimination du Cristal violet par EAA.

Figure 24: effet du pH sur l'adsorption du CV par les EAA.

Figure 25: Isothermes d'adsorption de la Cristal violet par EAA.

Figure 26: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Cristal violet par EAA.

Figure 27: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Cristal violet par EAA.

Figure 28: Effet de la température sur l'élimination du Cristal violet par EAA.

Figure 29 : Comparaison du pourcentage d'élimination du Cristal violet par

EAA après première utilisation et un cycle de régénération.

Liste Des Tableaux.

CHAPITRE III : LES ADSORBANTS

Tableau 1 : Différents adsorbants et leurs usages.

Tableau 2 : Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ).

Tableau 3 : avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.

CHAPITRE VI : ETUDE EXPERIMENTAL

Tableau 4: Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

Tableau 5: Paramètres cinétiques d'adsorption du Vert de malachite sur EAA.

Tableau 6: Les paramètres des isothermes d'adsorption de la Vert de malachite sur EAA.

Tableau 7 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination de la Vert de malachite sur EAA.

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

Tableau 9: Paramètres cinétiques d'adsorption du Cristal violet sur EAA.

Tableau 10: Les paramètres des isothermes d'adsorption de Cristal violet sur EAA.

Tableau 11 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du Cristal violet par EAA.

I.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption :

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs , les plus usuels parmi celles-ci sont :

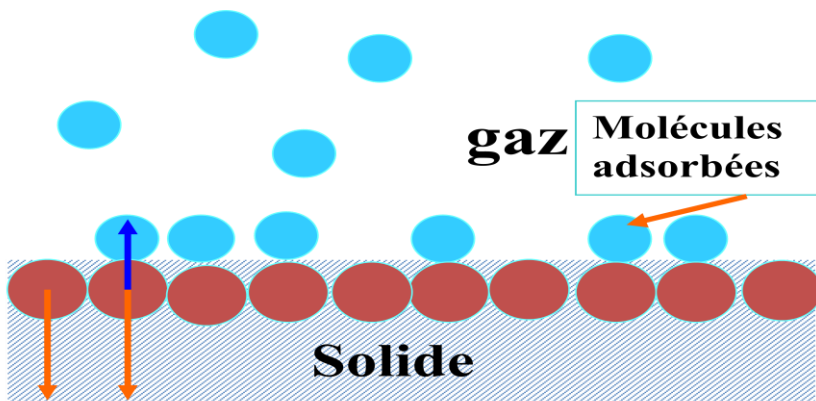
_l'adsorption est un phénomène d'interface , pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide .

_l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration a l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide),on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant)

_l'adsorption est un phénomène de surface , qui est a distinguer de l'adsorption qui est un phénomène de pondeur . le terme surface doit s'étendre a la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires

_l'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.



Adsorption de molecules de gaz

Figure 1 : principe du phénomène de l'adsorption .

I.2. Différents types d'adsorption :

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle alors de physisorption ou de chimisorption [4].

I.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat . il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbants. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée..

I.2.2. Adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbants.

I.3. Facteurs influençant l'adsorption :

De nombreux facteurs peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rend 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.4. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [5].

I.4.1. Modèles d'isothermes :

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 tracé 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 [6].

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

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

m : masse du solide(g)

C_i : Concentration initiale du soluté en (mg /l)

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg /l)

V : Volume de la solution (l)

I.4.1.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse

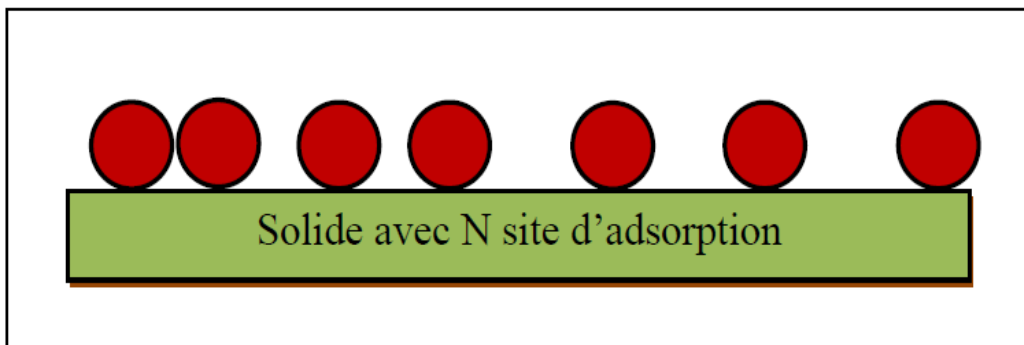


Figure. 2 : modèle d'adsorption de langmuir [7].

Cette isotherme peut-être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou plusieurs sites d'adsorption.

L'ajustement des points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie forcément pas que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée [8].

I.4.1.2. Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [9]. Elle est souvent utilisée pour ajuster graphiquement les points expérimentaux lorsque le modèle de Langmuir ne permet pas cet ajustement.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [9]:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

En traçant la courbe $\ln q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ permettant de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich. [10]

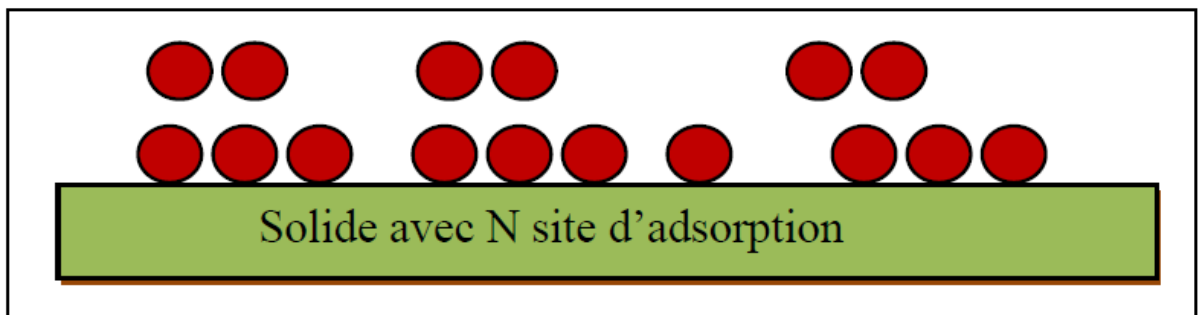


Figure .3 : modèle d'adsorption de multicouche [11].

I.5. Cinétique d'adsorption :

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse ou liquide, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [12].

I.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

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

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

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

$$\ln \left(q_e - q_t \right) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

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) par unité de masse du sorbant à l'instant t .

I.5.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay (71,72) est exprimé par l'équation :

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

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg /g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée par le matériau à l'instant t (mg /g)

I.6. Etude des paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption :

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.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution K_d [12].

I.6.1. Coefficient de distribution :

Ce coefficient est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant [13] et se traduit par l'expression :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}} \frac{V}{m}$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (l /g)

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

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg /g)

V : Volume de l'adsorbat (ml)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$, nous permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Avec:

ΔG° : Energie libre (KJ/mole)

ΔH° : Enthalpie (KJ/mole)

ΔS° : Entropie (KJ/mole)

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

T : Température (Kelvin)

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1/T)$ permettent 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 si le phénomène est exothermique ou endothermique .

II.1. Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les Chromophores sont des systèmes à liaisons _ conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires.

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

II.2. Définition :

Un colorant par définition est une substance chimique fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles, C'est le plus souvent un composé organique (insaturé et aromatique) [14].

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude...) ou même animales (carmin, tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque

la totalité des matières colorantes employées sont dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [15].

II.3. Nature des colorants :

Il existe deux types de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.3.1. Colorants Naturels :

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve [16].

II.3.2. Colorants Synthétiques :

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèse sont communément appelés colorants de goudron de houille. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [16].

II.4. Classification des colorants :

Les classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie sont basées sur la structure chimique, la nature de groupements selon le domaine d'utilisation, la méthode d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuirs, matières plastiques,) , etc..... [10].

Ainsi on distingue une classification :

- Chimique qui repose sur la nature du groupement chromophore (colorants anthraquinoniques, colorants azoïques, colorants indigoïdes, colorants nitrés et nitrosés,)
- Tinctoriale qui repose sur la solubilité des colorants vis-à-vis de l'eau et regroupe les colorants solubles dans l'eau (colorants anioniques ou acides ;

exemple le Rouge Congo et les colorants cationiques ou basiques ; exemple le Bleu Crésyl) et les colorants insolubles dans l'eau (Cette classe est caractérisée par la solubilité des colorants dans des milieux autres que l'eau). Ces derniers ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose [10].

Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau à savoir les colorants de cuve, colorants au soufre et colorants d'oxydation [17].

II.5. Utilisation des colorants :

Il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration pour se convaincre de l'importance des matières colorantes. Les grandes 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 [18].

II.6. 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 [19,20] 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 [21].

Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$).

L'arruption 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 [22] 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.7. Les dangers à long terme :

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

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

La Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Le Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

Les Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont

responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [23].

II.8. .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 [24,25]. 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.[26].

II.9. 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.9.1. 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. 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.9.2. 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.9.2. 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.9.2.2. 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 [27].

II.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 [28].

V.2. Colorant Violet Cristal :

Le colorant choisi est un colorant industriel, il s'agit du **Violet Cristal** dont la structure chimique est donnée ci-dessous. A l'état solide, il est sous forme de poudre fine et de couleur violette. Une fois dissous dans l'eau il devient **bleu-Violet**, il appartient à la famille des colorants basiques solubles dans l'eau.

Ses propriétés physiques-chimiques les plus connues sont :

Formule chimique brute : $C_{25}N_3H_{30}Cl$.

Masse molaire : 407,979g/mol.

Odeur : inodore.

Colorant basique.

➤ Formule chimique développée :

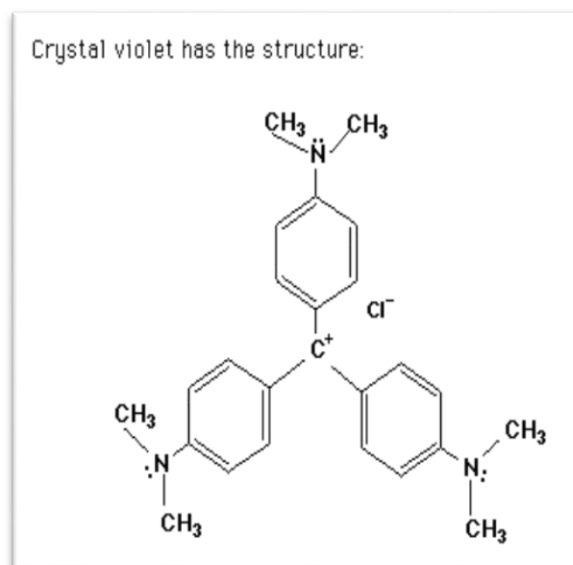


Figure 19 :Structure chimique de la molécule du colorant Violet Cristal(VC).

V.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage pour cristal violet :

A l'aide d'un spectrophotomètre, à λ_{\max} 595nm nous avons établi la courbe d'étalonnage, donnant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant pour des valeurs comprises entre 0 et 5 mg/l. l'équation de cette courbe représentant la densité optique DO (absorbance), au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration C,

obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de corrélation $R^2=0,999$, est exploitée pour déduire la concentration du surnageant.

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit :

$$C = \frac{A}{0,175} \text{ avec un coefficient de corrélation } R^2=0,999.$$

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	0.171	0.379	0.532	0.712	0.864

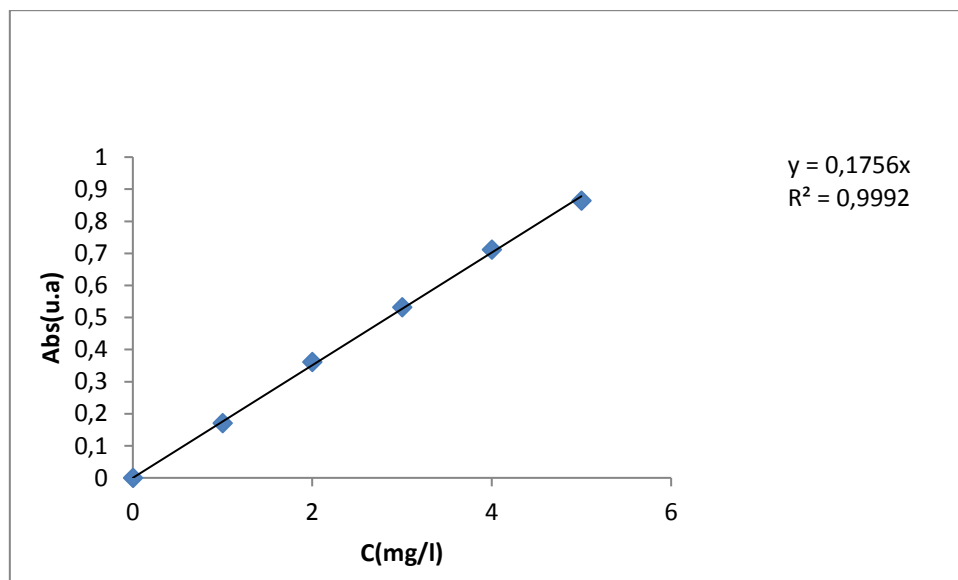


Figure 20: Courbe d'étalonnage du **Violet Cristal**.

Interprétation :

La courbe ci-dessus est une droite linéaire d'une pente égale à **0,175** et a un bon coefficient de corrélation $R^2=0,999$ ce qui vérifie de la loi de Beer- Lambert. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

V.2.2.Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Violet Cristal (VC) par écorce d'amande activé (EAA) :

Dans une série de béchers, on a pris 50ml de la solution du Violet Cristal (VC) à une concentration de 250mg/l avec 50mg de EPA. Dans chacune des solutions, nous avons varié les pH allant de 3 à 10. Ces mélanges sont laissés sous agitation pendant 24h puis centrifugés.

Ces échantillons ont été analysés par le spectrophotomètre (UV mini-1240) à 600nm. La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre « q_e » est déterminée par la relation suivante :

$$q_e = x/m = (C_i - C_e) \cdot v/m$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l).

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

V : volume de la solution (l).

m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats d'analyse des supernatants sont illustrés dans la **figure IV.2**.

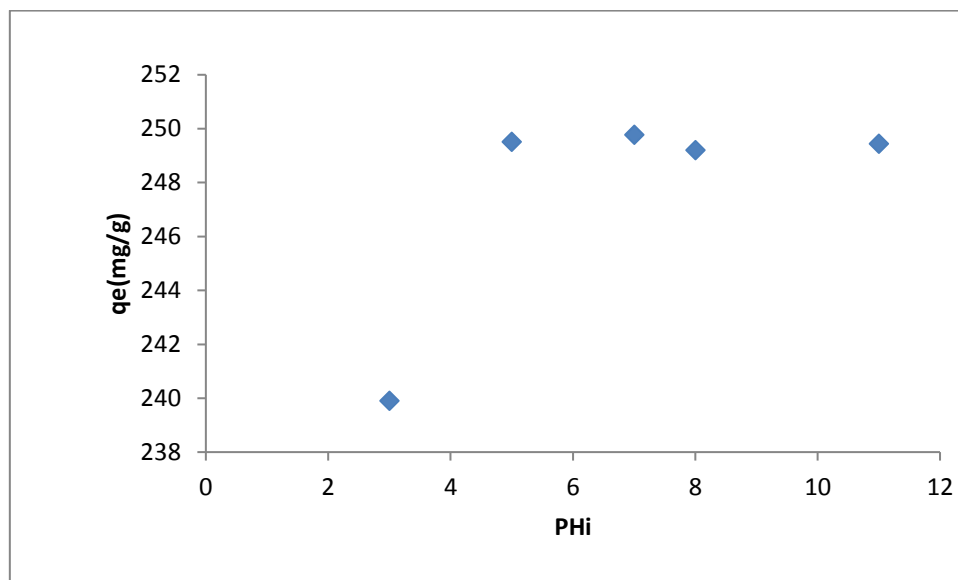


Figure 21 : Effet du pH sur l'élimination de **Violet Cristal** par **EAA**.

Interprétation :

Nous pouvons conclure que le pH n'a aucun effet sur l'adsorption (élimination) du **VC** par notre support **EAA** sauf pour un pH égal à 3.

V.2.3. Cinétique de l'élimination du (VC) par EAA :

Dans une série de flacons contenant 50ml de solution de colorant **VC** à 250mg /L, on ajoute une masse de 50mg de **EAA**. Les échantillons sont laissés à la température ambiante sous agitation constante pendant des durées fixées comprises entre 15 et 420 minutes. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le supernatant est immédiatement centrifugé. La

concentration de colorant dans le surnageant mesurée par spectrophotomètre dans le visible à la longueur d'onde 595 nm, est déterminée par l'équation de la droite de la courbe d'étalonnage. Les résultats obtenus sont tracés sur les courbes de la **figure V. 3**.

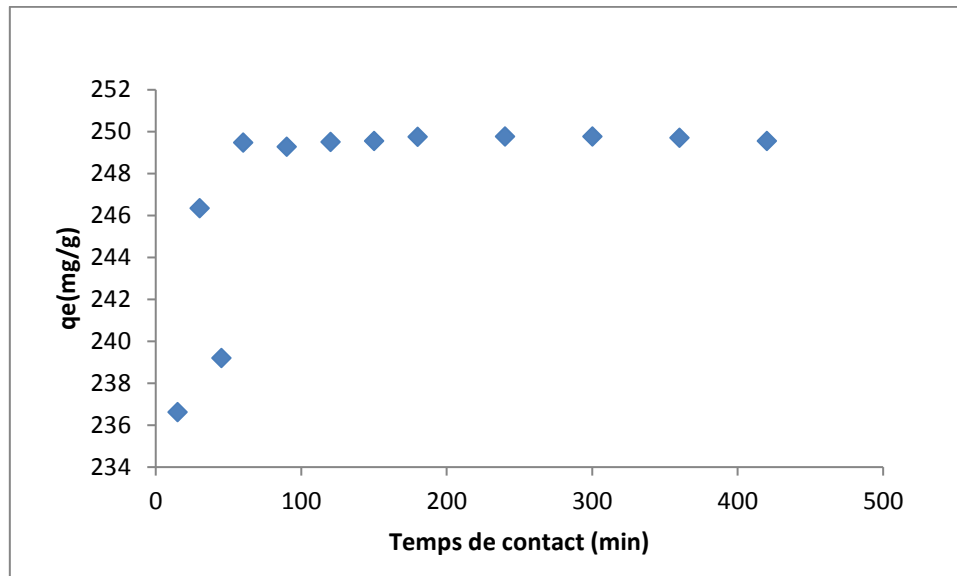


Figure 22: Cinétique d'élimination du **Violet Cristal** par EAA.

Interprétation :

D'après le graphe qui se trouve ci-dessus, on peut déduire que le maximum de la quantité adsorbée est atteint après seulement 60 min.

V.2.3.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

L'exploitation des résultats de la **figure V.4** 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 V.2**) 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.

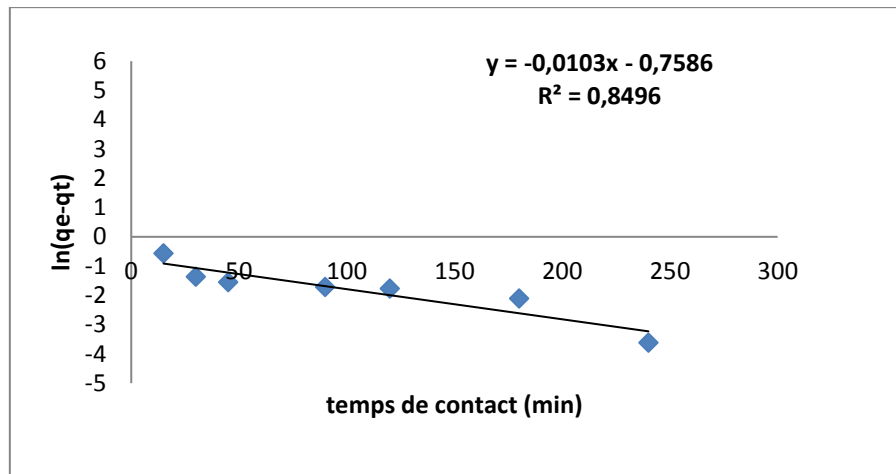


Figure 23: Représentation graphique du modèle cinétique de premier ordre.

V.2.3.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

L'exploitation des résultats de la **Figure V.4** 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 $\frac{t}{(k_2 q_e^2)}$. 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 V.2**. 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 que $R^2 = 1$.

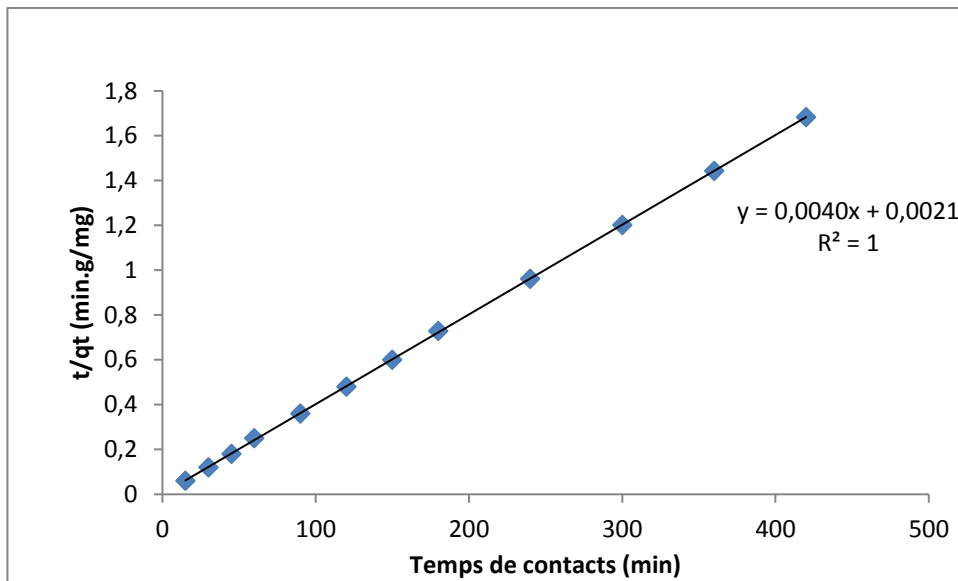


Figure 24 : Représentation graphique du modèle cinétique du deuxième ordre.

Tableau 9 : Paramètres cinétiques d'adsorption du Violet Cristal sur EAA.

Matériau	Colorant	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
		$q_e(\text{cal})$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_e(\text{exp})$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_e(\text{cal})$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
EAA	Violet cristal	0,4683	0,0103	0,8496	249.48	250	0,008	1

Interprétation:

On comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de ces résultats **Tableau V.2** que l'élimination du colorant **Violet Cristal** est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre avec un temps de contact optimum 60 min pour une concentration initiale de colorant 250mg/l.

V.2.4. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de **NEA**, dans 50 ml de solutions dont la concentration en **Violet Cristal** varie entre 200 à 600mg/l à pH naturel=5,2 pendant un temps de contact de 60min.

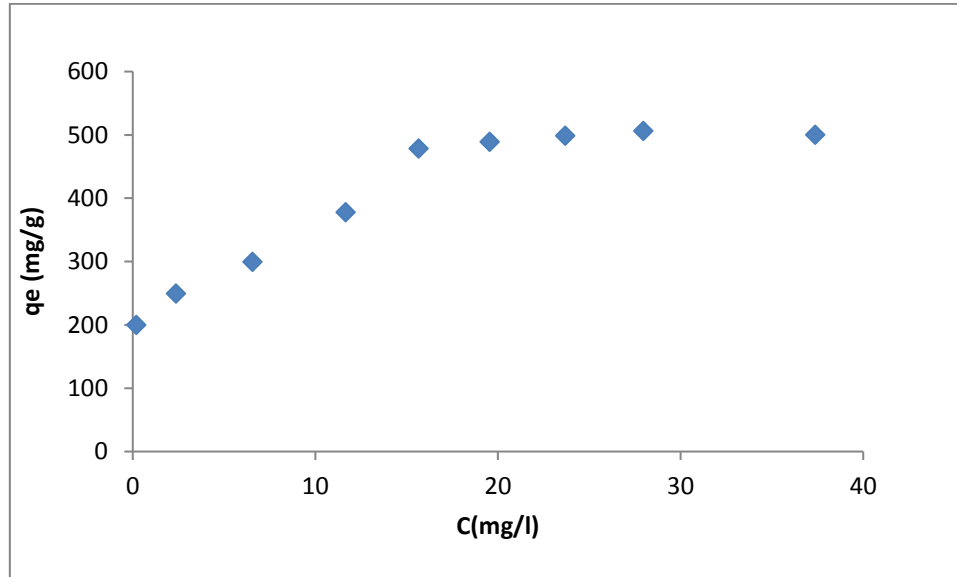


Figure 25: Isothermes d'adsorption du **Violet Cristal** par **EAA**.

Interprétation :

La **figure V.6** montre qu'une augmentation de la concentration de la V C cause une augmentation q_e de l'adsorbat et que l'adsorption est maximale pour une dose de l'adsorbant de 475mg/L.

Les tracés des courbes: $\ln(q_e)=f(\ln(C_e))$ « **figure V.7** » et $\frac{C_e}{q_e}=f(C_e)$ « **figure V.8** ». Permettent de calculer les paramètres de Freundlich et de Langmuir.

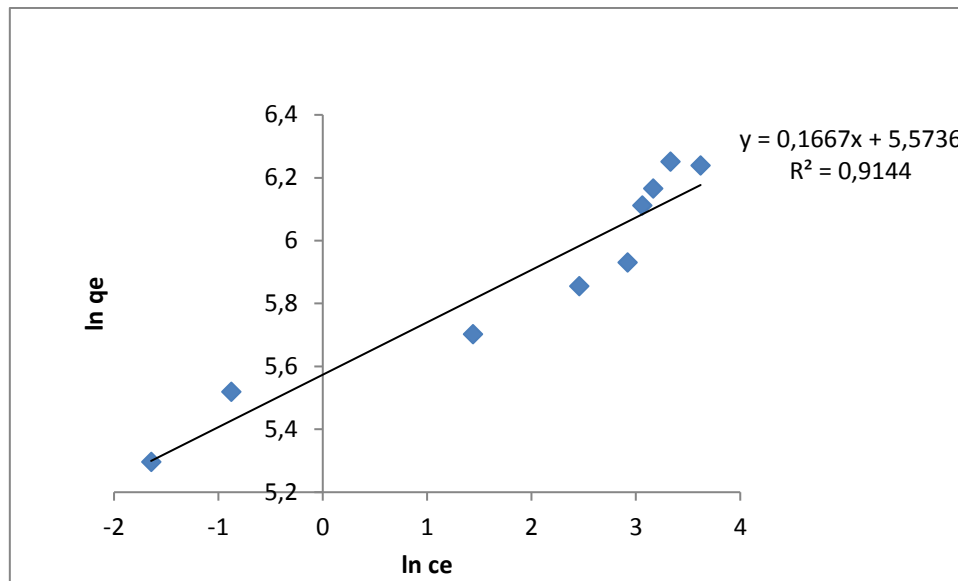


Figure 26: Isotherme d'adsorption du VC par EAA selon le modèle de Freundlich.

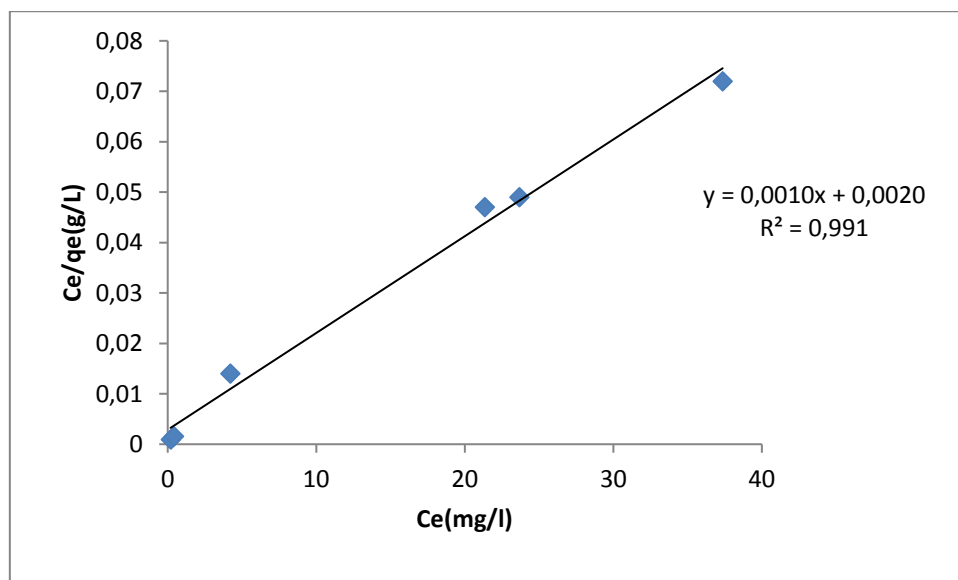


Figure 27: Isotherme d'adsorption du VC par EAA selon le modèle de Langmuir.

Les résultats du calcul des paramètres de Freundlich et Langmuir sont présentés dans le tableau V.3.

Tableau 10: Les paramètres des isothermes d'adsorption du **Violet Cristal** sur **EAA**.

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
R ²	b(l/mg)	Q _{max} (mg/g)	pente	R ²	K _F	n	Pente
0,991	0.002	1000	0,001	0,914	263.22	6.0241	0,166

Interprétation :

L'analyse de ces valeurs montre que la capacité d'adsorption maximale de **VC** par **EAA** est de **Q_{max}= 1000mg/g**. Elle a été déterminée à partir de l'équation de Langmuir linéarisée.

V.2.5. Effet de la température :

Nous avons étudié l'influence de trois températures : 25°C, 40°C et 55 °C. Des flacons contenant 50 mg de **EAA** et 50 ml de solution du **Violet Cristal** aux concentrations de 250mg/L sont placés dans un bain marie. Les suspensions sont mélangées pendant 15 min puis elles sont séparées par centrifugation.

Les surnageants sont analysés par spectrophotométrie à 595 nm.

Les résultats obtenus à différentes températures nous permettent de déterminer le coefficient de distribution « K_d », ainsi que les paramètres thermodynamiques selon l'équation ci-dessous:

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

En trace le coefficient représentant $\text{Ln} K_d = f(1/T)$ permet de calculer ces paramètres.

Le coefficient de distribution est calculé à partir de formule suivante:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} * \frac{V}{m}$$

Avec:

C_i : concentration initiale du soluté (mg/L).

C_e : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre (mg/L).

V : le volume de la solution en ml.

m : masse de l'adsorbant (g).

Les graphes ci-après **figure V.9** présente l'influence de la température sur l'adsorption de VC par EAA.

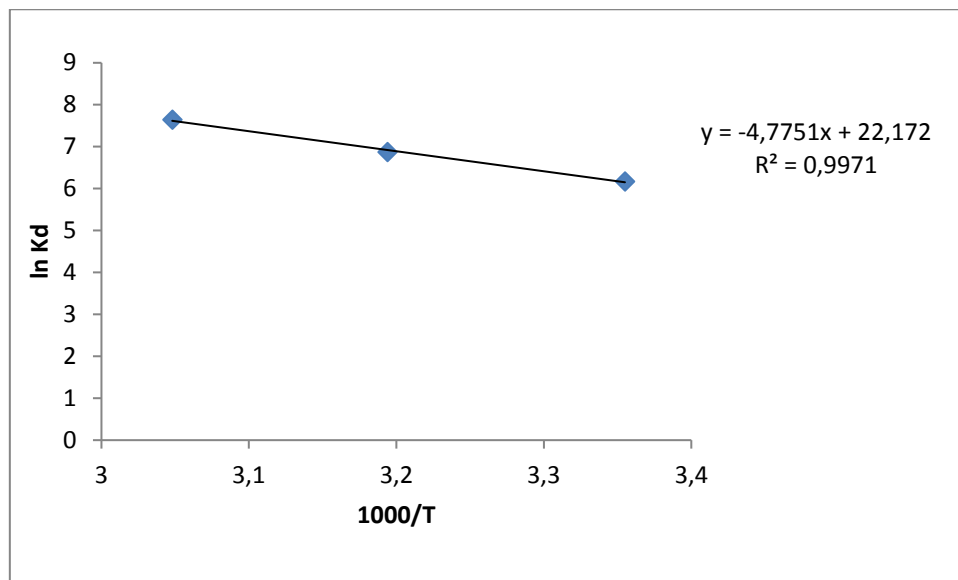


Figure 28 : Influence de la température sur l'adsorption du VC par EAA.

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau qui suit : **tableau. V.4**.

Tableau 11 : Valeurs des paramètres thermodynamique

ΔH (KJ/mole)	ΔS (J/mole K)	ΔG (KJ/mole)		
		298k	308k	318k
39.69935	184.32138	-15.228	-17.071	-18.914

Interprétation :

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 que le processus d'élimination est spontané.

V.2.6. Régénération du support:

Notre matériau utilisé dans l'adsorption du **Violet Cristal** perd leurs propriétés d'adsorption après saturation, de même que leur rejet dans la nature devient un danger potentiel de contamination de l'environnement.

La réactivation de ce support consiste à faire dissoudre le colorant adsorbé dans un solvant organique approprié.

V.7 .1: Régénération et réutilisation de matériau :

Le cycle de régénérations on été étudiés sur la désorption du **Violet Cristal** retenue sur le matériau **EAA** qui à été fait comme suit:

- Le matériau **EAA** saturé en Violet Cristal a été préparé en utilisant une suspension de 300 mg de solide **EAA** dans 300 ml de solution à 250 mg/L du **Violet Cristal**.
- La suspension est agitée pendant 60min. Après séparation par centrifugation, les surnageants sont analysée par spectrophotométrie Le solide récupéré est introduit dans 300 ml de solution de éthanol avec agitation 60 min, puis lavé par l'eau distillée.
- La matière récupérée est séchée dans l'étuve à une température de **80 °C**, Puis les solides sont remis en suspension dans 80 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 **Violet Cristal** pour un cycle.

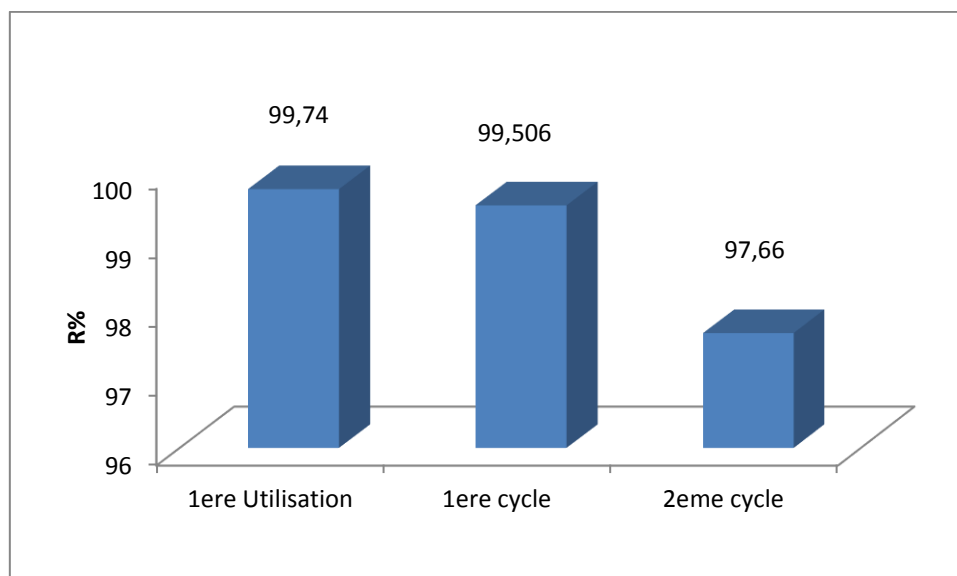


Figure 29: Comparaison du pourcentage d'élimination de Violet Cristal par **EAA** après première utilisation et un cycle de régénération.

Interprétation:

L'élimination du **Violet Cristal** par **EAA** a donné un taux maximal égal à **99,740%**. La réutilisation de ce matériau après décoloration avec l'éthanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination très appréciables.

V. La Spectrophotométrie :

V.1. Définition :

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou densité optique d'une substance chimique donnée en solution [38]. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncée par la loi de Beer_lambert.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

V.2. Le spectrophotomètre (UVmini_1240) :



Figure 7 : Schéma d'un spectrophotomètre HACH DR/4000U

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée.

Le spectrophotomètre est constitué de :

- Une Source de lumière visible.
- Un monochromateur permettant de générer à partir d'une source, de la lumière visible. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche.
- Une cuve contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1 cm du trajet optique en général). La condition principale de la cuve est transparente aux radiations d'étude en plastique ou en quartz.
- Une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- Un détecteur ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.

- Un appareil de mesure ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur.

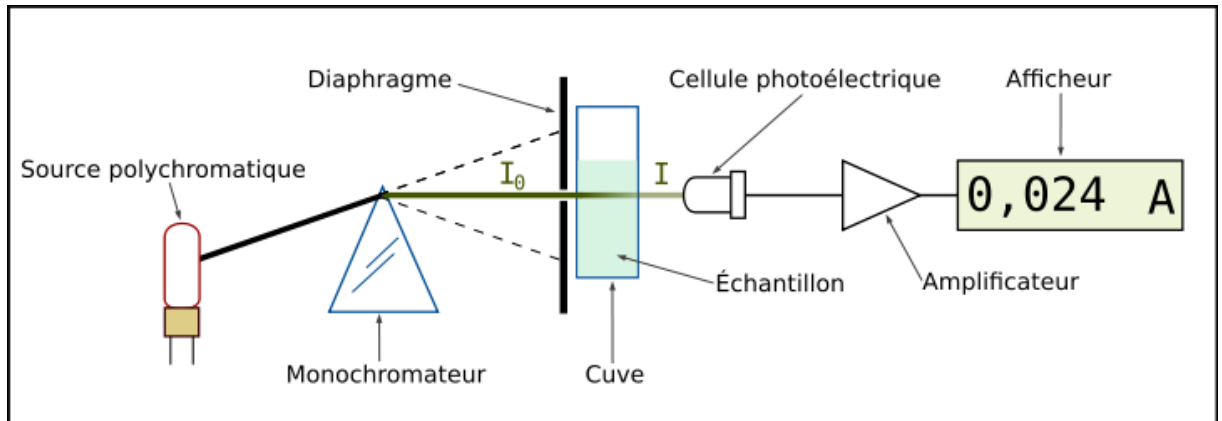


Figure 8 : Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre

V.3. Les principes de la loi de Beer-Lambert :

Lorsqu'une d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 [39].

On définit l'absorbance A de la solution comme suit :

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

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 sa concentration et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) [40].

Ainsi, pour une solution limpide contenant une espèce absorbante :

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

Avec :

A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ

C (en mol.l⁻¹) est la concentration de l'espèce absorbante

L (en cm) est la longueur du trajet optique

ϵ_{λ} (en l.mol⁻¹.cm⁻¹) 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 .

V.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 [41].

Conclusion

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 CV et MV).

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 écorces d'amandes 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 colorants après leur carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.

Le EAA est un excellent support. Il présente plusieurs avantages à savoir :

- ✓ Adsorbant très compétitif vis-à-vis des colorants (cationiques).
- ✓ Matériau largement répandu dans la nature.
- ✓ Régénération rapide avec des pourcentages d'adsorption presque similaires.

En définitive, nous pouvons dire que, vu l'importance qu'on attache aujourd'hui à l'amélioration de la qualité des eaux et à la protection de l'environnement, l'utilisation de la biomasse s'avère être une solution idéale pour l'élimination des matières organiques non biodégradables.