

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie Appliquée

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Informatique

Option : **Chimie Appliquée**

Présenté par :

Beladdjal Oumelkheir

THEME :

**Etude de la capacité de réutilisation d'un
adsorbant magnétique pour l'adsorption
binaire**

Soutenu le : 11/06/2025

Devant le jury composé de :

MESSAOUDI Nadia	M.C.A	Université de Mostaganem	Président
KADI Abdelkader	M.A.A	Université de Mostaganem	Examineur
BOURAAHLA Sarra	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadrant
BENHADDA Abir	Doctorante	Université de Mostaganem	Co-encadreur

Année Universitaire 2024-2025

Remerciements

En guise d'introduction à cet ouvrage modeste, je rends grâce à **Allah** le Tout-Puissant qui m'a accordé la persévérance, l'inspiration, la force et la patience nécessaires pour mener à bien ces longues années d'études et pour m'aider dans la rédaction de ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, sous la direction de **Monsieur Mostefa BELHAKEM**, Professeur à l'Université de Mostaganem.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers **Madame Sarra BOURAHLA**, mon superviseur, pour sa disponibilité, ses recommandations avisées, sa patience et son soutien constant durant ce projet. Ses commentaires éclairés et sa rigueur scientifique ont grandement contribué à la rédaction de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier **les membres du jury** pour l'attention qu'ils ont accordée à mon travail et le temps qu'ils ont consacré à son évaluation.

Je tiens aussi à remercier **Melle BENHADDA Abir** pour son appui. Tout au long de cette démarche, sa rigueur et sa bienveillance ont été grandement appréciées.

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

Dédicace

A Mes chers parents

A Toute ma famille

A Tous ceux qui me sont chers

A mes amis

Aya, Nourhene, Abdenour

Résumé

Ce mémoire se concentre sur la valorisation du marc de raisin, un déchet végétal, par le biais de la production d'un charbon actif magnétique destiné à l'adsorption en solution binaire (la Rhodamine B et le Bleu de méthylène). La synthèse de l'adsorbant magnétique a été réalisée par la méthode de co-précipitation des nanoparticules d'oxyde de fer dans un charbon activé chimiquement par l'acide phosphorique à 40%. Les résultats révèlent une capacité d'adsorption élevée, particulièrement dans des conditions thermodynamiques propices (adsorption spontanée et endothermique). Le processus d'adsorption est bien illustré par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre et l'isotherme d'adsorption est décrit par modèle de Langmuir généralisé avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,96$. La facilité de désorption et de régénération constitue un avantage pratique majeur pour le traitement des effluents industriels. Parmi les sept solvants utilisés, l'éthanol/eau présente la plus grande capacité de désorption du charbon actif magnétique. Après quatre cycles, ce matériau est facilement désorbé et régénéré. Compte tenu de ces données et de sa capacité d'adsorption, l'adsorbant magnétique de raisin semble efficace pour éliminer les colorants des eaux usées.

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

Abstract

This thesis focuses on the valorization of grape pomace, a vegetable waste, through the production of a magnetic activated carbon for adsorption in binary solution (Rhodamine B and Methylene Blue). The magnetic adsorbent was synthesized by co-precipitating iron oxide nanoparticles in a carbon chemically activated with 40% phosphoric acid. The results reveal a high adsorption capacity, particularly under favorable thermodynamic conditions (spontaneous and endothermic adsorption). The adsorption process is well illustrated by the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption isotherm is described by a generalized Langmuir model with a correlation coefficient $R^2 > 0.96$. Ease of desorption and regeneration is a major practical advantage for the treatment of industrial effluents. Of the seven solvents used, ethanol/water had the highest desorption capacity for magnetic activated carbon. After four cycles, this material is easily desorbed and regenerated. Given these data and its adsorption capacity, magnetic grape adsorbent appears to be effective in removing dyes from wastewater.

Key words: Binary adsorption, Rhodamine B, Methylene blue, Magnetic activated carbon.

Liste des tableaux

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

Tableau II. 1. Les différences entre l'Adsorption physique et chimique	15
---	----

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

Tableau III.1. Quelques caractéristiques de la Rhodamine B	23
Tableau III.2. Quelques caractéristiques du Bleu de méthylène	24
Tableau III.3. Conditions opératoires	26
Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du mélange de RhB et BM	32
Tableau III.5. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène sur du charbon actif magnétique	34
Tableau III.6. Valeurs des paramètres d'isotherme Langmuir pour l'élimination du Bleu de méthylène et Rhodamine B dans une solution binaire par le charbon actif magnétique	38

Liste des figures

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1. Charbon active	03
Figure I.2. Charbon actif en poudre	05
Figure I.3. Charbon actif en graine	06
Figure I.4. Schéma des différents impacts environnementaux	13

Chapitre II : Phénomène sur d'adsorption

Figure II.1 Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption.	13
Figure II.2. Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif.	15
Figure II.3 Classification des isothermes selon Brunauer <i>et al.</i>	17

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

Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin	21
Figure III.2. Structure chimique de la Rhodamine B	23
Figure III.3. Structure chimique du Bleu de méthylène	24
Figure III.4. Spectres d'absorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions binaires (C Initial en colorant=10mg/L).	28
Figure III.5. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B à 525 et 660 nm et Bleu de méthylène à 660 et 525nm.	29
Figure III.6. Effet de la température sur l'adsorption du mélange de Rh B et BM.	30
Figure III.7. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) \cdot 0,001$ pour l'adsorption du mélange de RhB et BM par le charbon actif magnétique	32

Figure III.8. Courbe cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B dans une solution binaire sur le charbon actif magnétique.	34
Figure III.9. Courbe cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B dans une solution binaire sur le charbon actif magnétique.	34
Figure III.10. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B et Blue Méthylène sur le charbon actif magnétique dans une solution binaire.	36
Figure III.11. Pourcentage de désorption d'une solution binaire à partir de charbon actif magnétique via différents éluants à 45°C	39
Figure III.12. Régénération de charbon actif magnétique par l'eau+éthanol vis-à-vis de BM et RdB dans le mélange à 45°C	40

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
I.1. Adsorbants.....	3
I.1.1. Charbon actif	3
I.1.2. Origine des charbons actifs.....	3
I.1.3. Procédés de fabrication du charbon actif.....	4
I.1.4. Différentes formes du charbon actif	5
I.2. Adsorbant magnétique.....	6
I.2.1. Charbon actif magnétique.....	6
I.3. Les colorants	7
I.3.1. Définition.....	7
I.3.3. Classification des colorants	7
I.2.4. Toxicité des colorants	12
I.2.5. Impacts environnementaux des colorants.....	12
Chapitre II : Phénomène d'adsorption	13
II.1. Généralités	13
II.2. Définition de l'adsorption	13
II.3. Les types d'adsorption	13
II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)	13
II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)	14
II.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	14
II.5. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption	15
II.6. Isotherme d'adsorption	16
II.7. Adsorption compétitive	18
II.8. Application	18
Chapitre III : Étude de l'adsorption compétitive du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique	20
III.1. Introduction	20
III.2. Synthèse et caractérisation de l'adsorbant magnétique	20
III.2.1. Préparation du charbon actif.....	20
III.2.2. Préparation du charbon actif magnétique	22
III.3. Étude de l'adsorption compétitive du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique	22
III. 3.1. Substances étudiées	22
III.3.2. Dosage par spectrophotométrie	24

Sommaire

III.4. Conditions opératoires.....	26
III.5. Balayage et la courbe d'étalonnage de la solution binaire	27
III.5.1. Balayage	27
III.5.2. Courbe d'étalonnage.....	29
III.6. Effet de la température	30
III. 6.1. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	31
III.7. Etude cinétique d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans une solution binaire	34
III.8. Isotherme d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans une solution binaire	36
III.9. Désorption et Régénération	39
III.9.1. Désorption	39
III.9.2 Régénération.....	40
Conclusion	42
Référence	44

Introduction

L'eau, étant essentielle à la vie sur Terre, nécessite une préservation indéniable. Cependant, en raison de l'évolution démographique et technologique, diverses activités humaines telles que l'industrie, l'urbanisation et l'agriculture entraînent sa pollution. Par exemple, les teintures synthétiques employées dans l'industrie textile sont rejetées sans aucun traitement préalable dans les milieux aquatiques. Face à cette grave menace environnementale, de nombreux efforts ont été déployés ces dernières années pour la purification de l'eau. De nombreuses méthodes de dépollution sont en cours de développement, l'adsorption étant la technique la plus fréquemment utilisée [1]. C'est la méthode la plus propice à l'élimination des colorants, elle s'est établie comme une technique analytique privilégiée, d'une grande efficacité et de simplicité d'application [2].

Divers adsorbants sont employés pour la suppression de différents polluants, dont on peut mentionner les plus couramment utilisés, comme le charbon actif qui est l'adsorbant le plus répandu dans le traitement des eaux, ayant une surface spécifique importante [3].

Les charbons actifs, qui sont les adsorbants principaux employés dans le traitement de l'eau, présentent de multiples atouts. Ils sont particulièrement performants pour supprimer une vaste variété de polluants, y compris divers genres de teintures et d'autres composés organiques. Les charbons actifs, grâce à leur vaste surface spécifique et leur structure poreuse, ont la capacité d'adsorber efficacement les polluants. Cela les rend favorables dans les processus de dépollution des eaux [4].

Il est généralement ardu de dissocier promptement les adsorbants d'une grande quantité de solution. Néanmoins, les adsorbants magnétiques offrent une solution à ce problème en substituant les méthodes complexes de centrifugation, de sédimentation et de filtration par une séparation phase simple, obtenue grâce à l'utilisation d'un champ magnétique externe via un aimant. Cette approche facilite une récupération rapide et efficace des adsorbants, rendant ainsi le processus de traitement des eaux plus simple [5, 6].

C'est dans ce cadre que nous avons entrepris de développer un nouveau adsorbant magnétique. Ce nanocomposite est produit en associant les nanoparticules d'oxydes de fer au charbon actif, qui sera employé pour l'adsorption de colorants textiles dans une solution binaire.

Ce manuscrit est composé de trois chapitre :

- **Le premier chapitre** est une section théorique qui aborde les concepts généraux concernant les adsorbants (comme le charbon actif et l'adsorbant magnétique) ainsi que les colorants.
- **Le chapitre deux** se concentre sur la théorie où nous avons exposé certaines idées relatives au phénomène de l'adsorption.
- **Dans le troisième chapitre**, nous avons exposé les procédures mises en œuvre lors de la synthèse des adsorbants et l'utilisation de l'adsorbant magnétique élaboré pour l'adsorption d'un mélange de deux colorants, à savoir Rhodamine B et Bleu de méthylène. Nous y avons également étudié la capacité de réutilisation de l'adsorbant magnétique.
- Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Adsorbants

En général, les adsorbants sont utilisés pour séparer les composants d'un mélange en les retenant plus ou moins fortement, en fonction des interactions entre les molécules du mélange et l'adsorbant. Techniquement, tous les solides peuvent être considérés comme adsorbants, mais seuls ceux ayant une surface spécifique suffisamment grande (surface par unité de masse) sont réellement utiles en pratique. Les adsorbants industriels ont typiquement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g, atteignant parfois plusieurs milliers de m²/g. Ils sont nécessairement microporeux (pores inférieurs à 2 nm) ou mésoporeux (pores entre 2 et 50 nm, selon la classification de l'IUPAC [7].

I.1.1. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau caractérisé par sa structure poreuse, où des atomes de carbone délimitent des espaces vides. Ces pores, dont la taille est comparable à celle des molécules, présentent souvent une forme allongée [8]. Le charbon actif est couramment employé pour purifier l'eau et l'air, ainsi que pour séparer les mélanges gazeux en raison de sa structure poreuse abondante et de sa grande surface spécifique [9].

L'activation du charbon actif est un processus visant à éliminer sélectivement des atomes de carbone, soit par le biais d'un traitement thermique (activation thermique), soit par l'utilisation d'agent oxydant (activation chimique) [10].



Figure I.1. Charbon actif.

I.1.2. Origine des charbons actifs

La fabrication du charbon actif commence par l'identification et la sélection de la matière première, qui peut être extraite de nombreux matériaux contenant du carbone.

Une grande variété de produits d'origine végétale peuvent être utilisés dans la fabrication de charbon actif, sous différentes formes. Parmi ceux-ci, on retrouve le bois, les noyaux de jujubes, les coquilles d'arachides, la bagasse, le bambou, les tiges de coton, les écorces d'orange, ainsi que des sous-produits comme les grignons d'olives, le marc de café et le marc de raisin, ce dernier étant choisis pour sa richesse en carbone dans ce travail [11].

Les charbons actifs peuvent également être obtenus à partir de matières animales, principalement à partir des os d'animaux, mais aussi de leur chair. Ces sources animales permettent de produire du charbon actif adapté à certains usages spécifiques [12], qui ont des propriétés physicochimiques exceptionnelles, et sont aussi économiquement viables, écologiquement durables et riches en carbone [13].

Les charbons actifs d'origine minérale sont principalement dérivés de matériaux combustibles comme la houille, les résidus de pétrole, le coke ou encore la tourbe. Ces matériaux sont couramment utilisés pour produire des charbons actifs ayant des propriétés adaptées à diverses applications industrielles [14].

I.1.3. Procédés de fabrication du charbon actif

I.1.3.1. Activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [15]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

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

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [16].

I.1.3.2. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées elle consiste à éliminer les matières volatiles par voie thermique. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 500 et 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une grande capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation [17].

I.1.4. Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en poudre ou en granulé.

I.1.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous forme de grains de taille variant entre 10 et 50 μm et généralement utilisé en association avec un traitement clarificateur. Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption [18].



Figure I.2. Charbon actif en poudre (CAP).

I.1.4.2. Charbon actif en grain (CAG)

Les charbons actifs peuvent également se présenter sous forme de grains dont le diamètre dépasse 1 mm. Bien qu'ils disposent d'une grande surface interne, leur surface externe reste relativement faible. Dans ce cas, les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores deviennent

dominants dans le processus d'adsorption, rendant ainsi ce mécanisme beaucoup plus lent par rapport à celui du charbon actif en poudre [19].



Figure I.3. Charbon actif en grain.

I.2. Adsorbants magnétiques

Les particules d'oxydes magnétiques sont des matériaux composés d'oxydes métalliques (comme l'oxyde de fer) qui possèdent des propriétés magnétiques. Sont étudiées depuis des décennies, ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines technologiques, notamment l'électronique, les télécommunications, la santé et la dépollution. Dans le domaine environnemental, des matériaux composites magnétiques ont été développés et étudiés pour leur potentiel en tant qu'adsorbants de polluants. Leur structure et leurs propriétés uniques leur permettent de capturer efficacement une variété de polluants [17, 18].

Ces particules ne se limitent pas à un seul domaine. Leur polyvalence leur permet d'être utilisées dans :

- Technologies de fabrication : Pour des processus de séparation ou de catalyse.
- Électronique et télécommunications : Dans la fabrication de dispositifs et de composants.
- Santé : Pour l'administration de médicaments ou l'imagerie médicale.
- Dépollution : Pour éliminer les contaminants de l'eau ou de l'air.

I.2.1. Charbon actif magnétique

L'usage du charbon actif magnétique pour résoudre les problèmes environnementaux a suscité un grand intérêt ces dernières années. Les particules magnétiques peuvent être employées pour adsorber les contaminants présents dans les effluents aqueux ou gazeux et, une

fois les contaminants adsorbés, ces particules peuvent être facilement extraites du milieu par un procédé magnétique simple [20].

Dans ce cadre, il est particulièrement avantageux de disposer d'un charbon actif possédant des propriétés ferromagnétiques permanentes, car cela simplifie considérablement le processus de récupération. En effet, il devient possible de récupérer les particules adsorbants de manière rapide et efficace grâce à l'application d'un champ magnétique externe [21].

La première étape pour conférer des propriétés magnétiques aux précurseurs carbonés consiste à les combiner avec des nanoparticules d'oxyde métallique. Divers précurseurs métalliques peuvent être utilisés à cet effet, tels que les composés à base de fer (Fe), de nickel (Ni) et de cobalt (Co). En raison de leur faible coût, de leur grande disponibilité et de leur capacité à induire des propriétés magnétiques, les composés ferreux, et en particulier les sels de fer, sont fréquemment employés. Parmi les 16 oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer pouvant être formés, la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sont ceux qui possèdent les propriétés ferrimagnétiques les plus élevées à température ambiante [22].

I.2.2. Les principales méthodes de synthèse des nanoparticules de magnétite

Depuis les premières synthèses de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques dans les années 1980, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour contrôler leur taille et leur morphologie. Ces méthodes incluent la co-précipitation, les synthèses hydrothermales, la décomposition thermique, le procédé polyols, les microémulsions et la voie sol-gel. Le contrôle des paramètres comme le pH (pour la co-précipitation) ou la température (pour les synthèses hydrothermales et autres) permet de moduler la taille et la morphologie des nanoparticules. Pour certaines techniques, comme la microémulsion ou la voie sol-gel, la taille des nanoparticules est régulée en limitant l'espace disponible pour leur croissance [21,22].

I.2.3. Le magnétisme dans le traitement des eaux

L'emploi de matériaux magnétiques dans le traitement des eaux pourrait remédier à certains désavantages des techniques actuelles. L'application du magnétisme dans les processus de purification des eaux pourrait accélérer la séparation des résidus des effluents, qui demeure actuellement un défi à relever.

La séparation magnétique dans le cadre de la dépollution repose sur l'inclusion de particules magnétiques qui attirent différents types de polluants (qu'ils soient organiques ou inorganiques), suivie de leur extraction par l'utilisation d'une variation du champ magnétique.

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

I.3. Les colorants

Nous évoluons dans un environnement où la couleur est omniprésente : que ce soit dans nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques ou pharmaceutiques, tout semble être teinté de couleurs vives. De plus en plus, ces couleurs proviennent de colorants de synthèse, qui sont privilégiés en raison de leur facilité de fabrication, de la rapidité de leur production et de la vaste palette de couleurs qu'ils offrent, bien supérieures à celles des colorants naturels [26 - 27].

I.3.1. Définition

Les colorants sont des substances, le plus souvent organiques, d'origine naturelle ou synthétique, capables de teinter de façon durable le matériau sur lequel elles sont utilisées [28]. Les matières colorantes sont des substances qui ont la propriété d'absorber certaines longueurs d'onde de la lumière visible (comprise entre 380 et 750 nanomètres). La couleur que nous percevons d'un objet résulte de la réflexion des longueurs d'onde qui ne sont pas absorbées par cette matière lorsqu'elle est éclairée par de la lumière blanche [29].

I.3.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [30] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.3.3. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.3.1. Classification chimique

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

I.3.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques, reconnaissables à la présence d'un groupement azo ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques, constituent aujourd'hui la catégorie de colorants la plus largement utilisée à l'échelle mondiale. En effet, ils représentent plus de 50 % de la production globale de substances colorantes (Guillard et al., 2003). Ces colorants se déclinent en plusieurs types : les colorants basiques, acides, directs et réactifs, qui sont solubles dans l'eau. On estime qu'environ 10 à 15 % de la quantité de colorants utilisée est perdue au cours des opérations de teinture et rejetée dans les effluents sans avoir subi de traitement préalable [31].

I.3.3.1.2. Les colorants triphénylméthanes

Sur le plan commercial, ces colorants occupent la seconde place en importance après les colorants azoïques. Leur structure générale, issue de l'anthracène, se caractérise par la présence d'un noyau quinonique servant de chromophore, auquel peuvent se fixer des groupes hydroxyles ou aminés [32].

I.3.3.1.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes, qui tirent leur nom de l'indigo dont ils sont dérivés, sont largement utilisés dans divers domaines tels que le textile, l'industrie pharmaceutique, la confiserie et les diagnostics médicaux. Leur structure chimique permet la formation de nombreux dérivés, notamment les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo, qui induisent d'importants effets hypsochromes. Ces modifications structurales élargissent considérablement la palette de couleurs obtenues, allant de l'orange au turquoise [31, 32].

I.3.3.1.4. Les phtalocyanines

Ces molécules présentent une structure complexe, résultant de la réaction du dicyanobenzène avec un atome métallique central tel que le cuivre, le nickel, le cobalt ou le

platine. Parmi elles, la phtalocyanine de cuivre est la plus couramment utilisée, en raison de sa remarquable stabilité. Ses principales applications se situent dans le domaine des pigments [33.34].

I.3.3.1.5. Les anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques, qui constituent la deuxième classe de colorants commerciaux, représentant environ 15% des colorants synthétiques [35], ont une structure basée sur le noyau anthraquinone 9,10. Ils possèdent un groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique qui agit comme un chromogène. Ces colorants offrent une large gamme de nuances, incluant toutes les couleurs du spectre visible, mais sont particulièrement connus pour leurs teintes bleues et turquoise [36].

I.3.3.1.6. Les nitrés et nitrosés

Les complexes métalliques à base de dérivés nitronaphtols en position ortho sont encore moins courants et présentent un intérêt industriel relativement faible. Ils sont généralement obtenus par la nitration de composés phénols. Les nitrosés sont produits par l'action de l'acide nitreux HNO_2 sur les phénols, tandis que les nitrés sont formés par l'interaction des phénols avec l'acide nitrique HNO_3 [37].

I.3.3.2. Classification tinctoriale

La classification des colorants en fonction de leur teinture repose sur le type de groupe auxochrome, qui influence la manière dont le colorant se lie au substrat.

I.3.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ils s'appliquent principalement au polyamide (70 à 75 %) et à la laine (25 à 30%). Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau [38].

I.3.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques qui sont facilement solubles dans l'eau. Ils se lient aux sites cationiques des colorants et aux sites anioniques des fibres. Bien qu'ils aient été moins utilisés dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants connaissent un renouveau d'intérêt grâce à l'avènement des fibres acryliques qui leur permettent de produire des couleurs vives et durables [39].

I.3.3.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants, également connus sous le nom de colorants aux naphthols, sont créés sur la fibre même à partir de la réaction de deux composés chimiques réactifs appliqués sur le tissu en deux étapes. Tout d'abord, la fibre est plongée dans une solution basique contenant des naphthols. Ensuite, pour former le colorant, elle est immergée dans une solution froide contenant un sel de diazonium. Le colorant insoluble est synthétisé directement dans la fibre suite à la réaction de couplage entre une base diazotée (agent développeur) et un agent de couplage, et ensuite adhère grâce aux forces d'adsorption [40].

I.3.3.2.4. Les colorants de cuve

Sont insolubles et nécessitent une transformation en leuco dérivés via une réduction alcaline. La teinture se conclut par la réoxydation in situ du colorant pour le ramener à sa forme insoluble d'origine. Apprécies pour leur résistance aux agents de dégradation, ces colorants sont toujours utilisés, notamment l'indigo pour teindre les vêtements en jean ou denim [41].

I.3.3.2.5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs, principalement issus des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine pour leur partie colorante (chromophore), doivent leur nom à la présence d'un groupe chimique réactif (triazine ou vinylsulfone). Cette fonction réactive permet de créer une liaison covalente solide avec les fibres textiles. Solubles dans l'eau, ces colorants sont de plus en plus utilisés pour teindre le coton, et parfois la laine et les polyamides [42, 43].

I.3.3.2.6. Les colorants directs

Les colorants directs sont des colorants hydrosolubles qui ont une bonne résistance à la lumière. Leur caractéristique principale est leur structure moléculaire longue et plate, qui leur permet de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine et coton [44].

I.3.3.2.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants sont composés de ligands fonctionnels qui réagissent de manière forte avec les hydroxydes de certains métaux tels que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le nickel et le fer, formant ainsi divers complexes colorés sur le textile [45].

I.3.3.2.8. Les colorants dispersés

Ils se distinguent par l'absence de groupes de solubilisation, ce qui signifie qu'ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture. En raison de la lenteur de l'absorption du colorant par la fibre, il est nécessaire d'augmenter la température et la pression pour que le colorant puisse se fixer sur la fibre [46].

I.2.4. Toxicité des colorants

L'incompréhension des chercheurs et des utilisateurs au sujet des structures chimiques des colorants, qui diffèrent selon leur type, ainsi que leur méconnaissance des directives d'utilisation appropriées lors de leur manipulation, sont à l'origine des risques associés aux colorants.[48].

I.2.4.1. Toxicité pour la santé humaine

- Provoquer des irritations cutanées et des dermatites eczémateuses.
- Réactions allergiques.
- Asthme et rhinite.
- Troubles gastro-intestinaux : digestion perturbée, nausées, diarrhée, et peuvent également causer des irritations cutanées, des muqueuses pulmonaires et oculaires, surtout le cancer [48].

I.2.4.2 Toxicité pour les milieux aquatiques

Cela entraîne de graves perturbations dans les mécanismes naturels divers existants [49]:

- Dans les plantes (réduction de la capacité d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des plantes aquatiques, etc.).
- Dans les animaux (destruction de certaines espèces de poissons et de micro-organismes.

I.2.5. Impacts environnementaux des colorants

Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants sont schématisés :

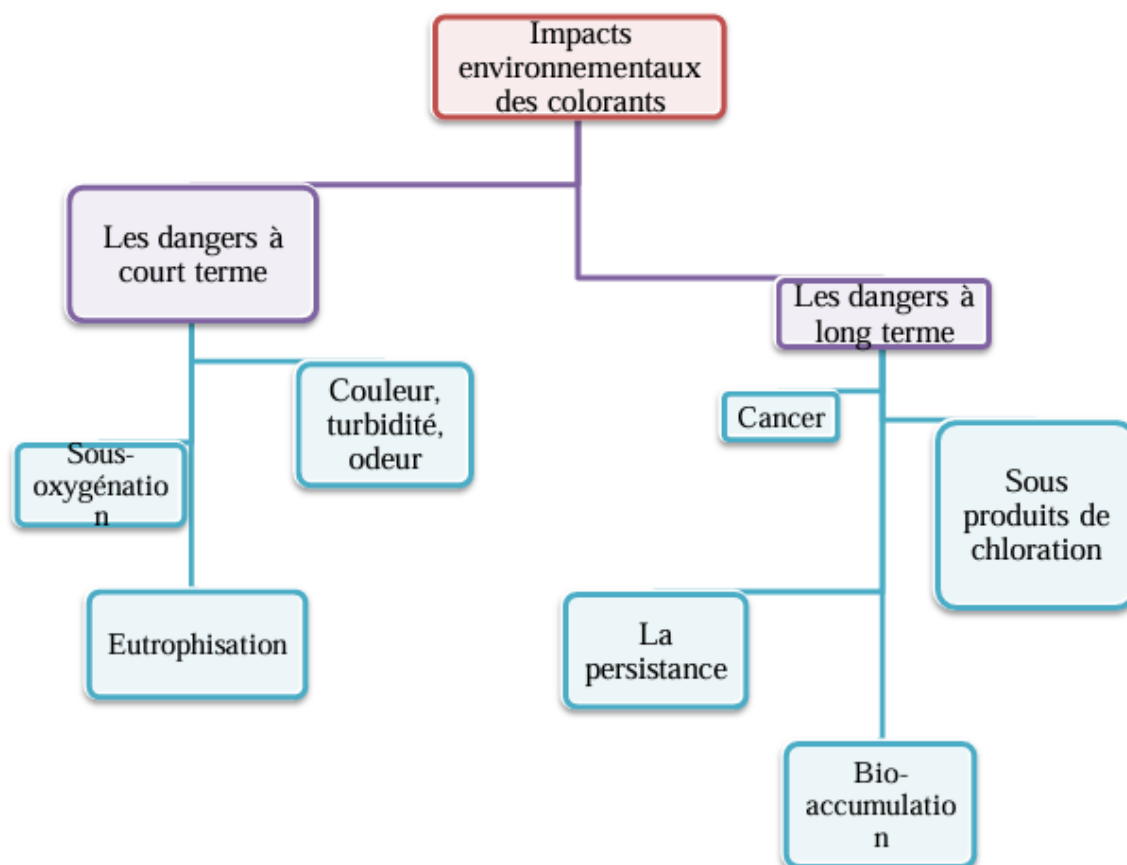


Figure I.4. Schéma des différents impacts environnementaux.

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1. Généralités

Le processus de séparation par adsorption est actuellement l'une des technologies les plus essentielles. Il est largement employé pour la dépollution et la purification dans divers domaines tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques, ainsi que dans les secteurs environnementaux et pharmaceutiques [50].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules (gaz, liquide ou soluté) se fixent à la surface d'un solide (ou parfois d'un liquide), formant ainsi une couche adsorbée. Contrairement à l'absorption, où les molécules pénètrent à l'intérieur du matériau, l'adsorption est un phénomène de surface [50,51].



Figure II.1. Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption.

II.3. Les types d'adsorption

La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se caractérise par de faibles forces d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, de type Van Der Waals ou liaison hydrogène. La physisorption est un processus qui ne nécessite qu'une énergie d'environ 10 kcal par mole. Dans ce cas, le processus est

exothermique et se produit généralement à basse température où la réversibilité est parfaite. Il est non spécifique et ne nécessite pas d'activation. Il s'établit rapidement tout en permettant l'adsorption de 3 à 4 couches superposées à la surface de l'adsorbant [52].

II.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

En chimisorption, les liaisons covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbat se forment par un échange d'électrons, similaire aux liaisons chimiques. Ce processus est spécifique, irréversible et généralement exothermique, bien qu'il puisse parfois être endothermique. Dans des conditions idéales, une monocouche se forme, saturant toutes les valences libres de la surface de l'adsorbant [53,54].

Tableau II. 1. Les différences entre l'Adsorption physique et chimique [55]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

II.4. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
2. Transfert de la solution à l'intra particule sites actifs (diffusion interne).
3. Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption [53].

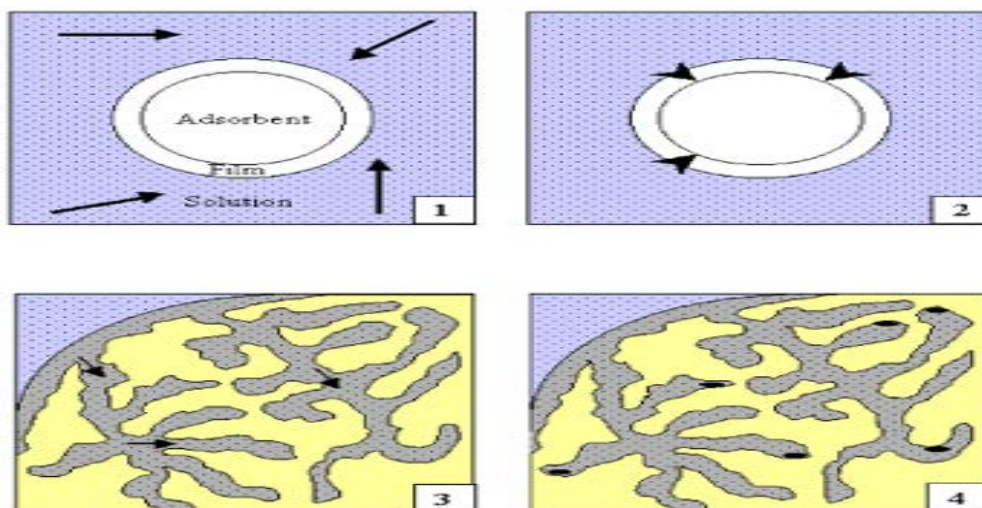


Figure II.2. Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif.

II.5. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbat et un adsorbant dépend de nombreux facteurs parmi lesquels on cite :

❖ Nature et concentration de l'adsorbat

Selon la règle de Lundelinus, une substance est mieux adsorbée lorsqu'elle présente une solubilité plus faible dans le solvant (Memento, 1989). L'adsorption s'intensifie à mesure que la quantité de la substance augmente. Cependant, cette hausse n'est pas en rapport proportionnel avec la concentration sur la même substance.[56]

❖ pH

Le pH joue un rôle crucial dans toute analyse d'adsorption, car il peut affecter tant la structure de l'adsorbant que celle de l'adsorbat, de même que le processus d'adsorption lui-même. Une molécule neutre est préférentiellement adsorbée par rapport à une autre, ce qui fait que l'adsorption atteint son pic au point isoélectrique où les interactions avec l'eau sont minimales [57].

❖ Polarité

Un soluté polaire aura une affinité plus forte pour l'adsorbant ou le solvant qui maintient la polarité [58].

❖ Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [59].

❖ Ions adsorbés (ou mélange)

L'adsorption est caractérisée par la sélectivité, qui se définit comme la capacité d'un adsorbant à adsorber des ions (ou substances) de préférence aux autres, à condition que toutes les autres conditions soient identiques. On justifie la règle selon laquelle les ions qui se combinent avec l'ion de charge inverse du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à structure cristalline ionique, que l'ion de charge inverse soit composé de substances difficilement solubles ou faiblement dissociées [60].

❖ Surface spécifique de l'adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en (m^2/g). [61]

❖ Porosité de l'adsorbant

L'adsorbant est caractérisé par sa porosité globale et les portions attribuées aux macropores (plus de 50 nm), aux mésopores (de 50 à 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) qui ont un diamètre inférieur à 2 nm [62].

L'existence de micropores dans un adsorbant amplifie de manière significative sa capacité d'adsorption. En outre, l'adsorption dans les micropores est largement supérieure à celle sur la surface des mésopores (les micropores représentant jusqu'à 95% de la surface totale du charbon). Cependant, l'adsorption sur les macropores est généralement insignifiante comparée à celle observée dans les nano et mésopores [63].

II.6. Isotherme d'adsorption

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

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

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

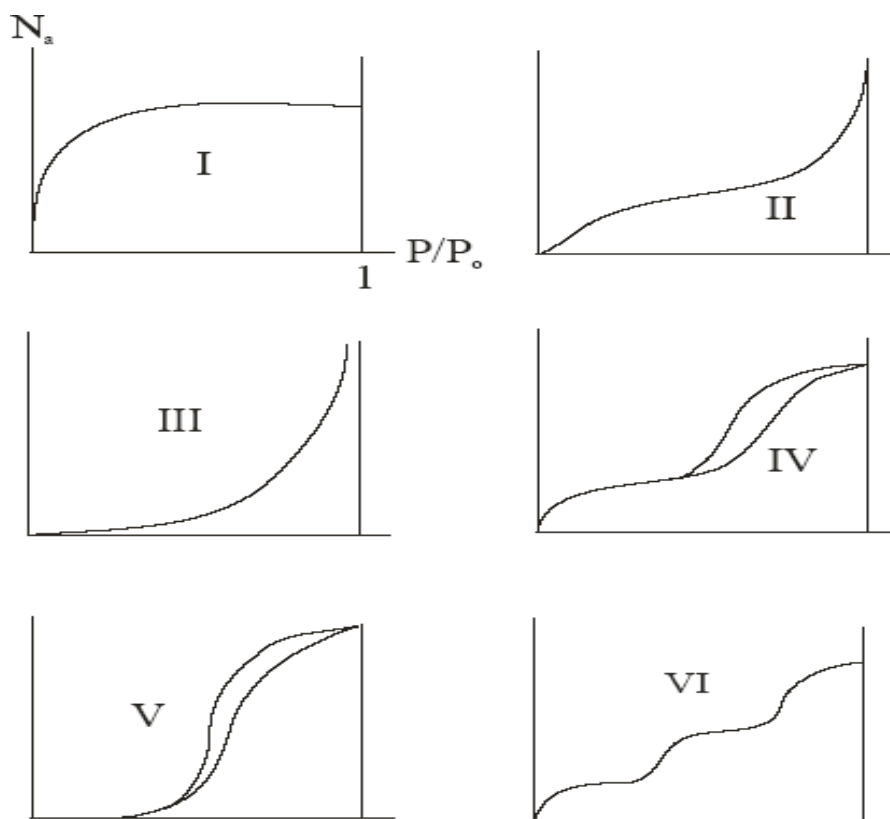


Figure II.3. Classification des isothermes selon Brunauer *et al.*

❖ *Isotherme de type I*

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

❖ *Isotherme de type II*

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

❖ *Isotherme de type III*

Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption,

de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide [64].

❖ *Isotherme de type IV et V*

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

❖ *Isotherme de type VI*

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

II.6. Adsorption compétitive

L'ajout d'un co-adsorbat dans un système simple composé d'un adsorbat en solution aqueuse placé avec un matériau adsorbant pourrait changer les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système d'origine. Effectivement, des interactions concurrentielles peuvent se produire entre les divers solutés, ce qui pourrait altérer les performances du matériau adsorbant. Ces interactions concurrentielles peuvent se produire de deux manières : l'une pendant la diffusion intra-particulaire ; l'autre en état d'équilibre entre les solutés ayant une affinité différente pour la surface du solide. Des chercheurs ont décrit les paramètres d'interactions entre les divers solutés susceptibles de se former lors des phases de diffusion à la surface du solide [65].

II.7. Application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.

- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ✓ Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- ✓ Le raffinage des produits pétroliers.
- ✓ La catalyse de contact.
- ✓ La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- ✓ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- ✓ La décoloration des liquides.
- ✓ La chromatographie gazeuse [66].

Chapitre III : Étude de l'adsorption compétitive du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique

III.1. Introduction

Actuellement, de nombreuses recherches se concentrent sur l'élimination de divers composants à partir d'une solution artificielle. Nous avons combiné deux colorants textiles, la Rhodamine B et le Bleu de méthylène, pour créer une solution de rejet artificiel multi-composants.

Ce chapitre sera divisé en trois parties :

- ❖ La première partie est consacrée à la synthèse du charbon actif et de l'adsorbant magnétique.
- ❖ La deuxième partie est réservée à l'étude de l'adsorption compétitive du Rhodamine B et Bleu de méthylène par le charbon actif magnétique.
- ❖ La troisième partie sera consacrée à l'étude de la régénération du charbon actif dans l'adsorption compétitive.

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

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

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

III.2.1. Préparation du charbon actif

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

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 3 heures à une température de $170^{\circ}C$. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à $650^{\circ}C$ pendant 1 heure puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à $110^{\circ}C$ pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées à une granulométrie $< 250\mu m$. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation de l'adsorbant.

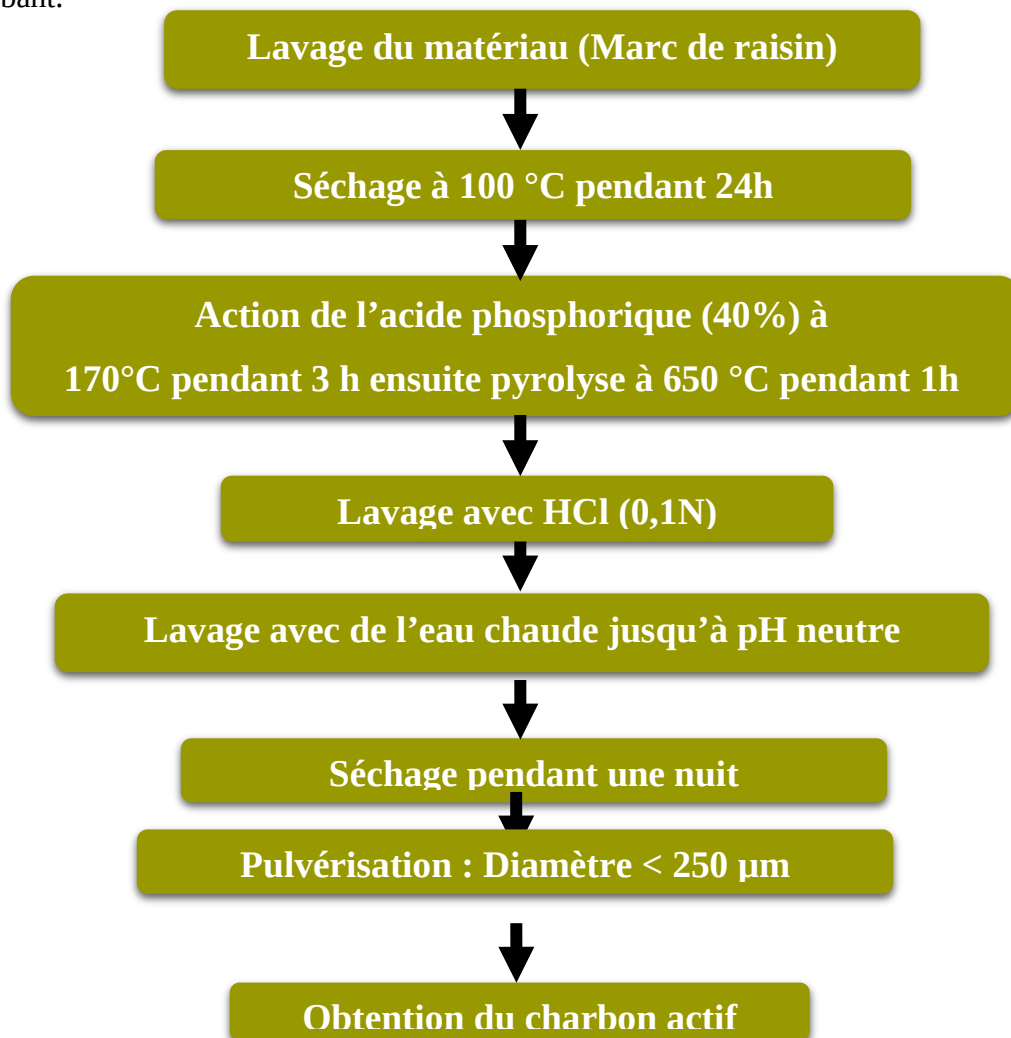


Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

III.2.2. Préparation du charbon actif magnétique

Pour préparer l'adsorbant magnétique nous avons synthétiser les nanoparticules magnétiques (Fe_3O_4) par la méthode de co-précipitation selon le protocole expérimentale décrit dans la littérature [68], puis on à ajouter une masse bien déterminer de charbon actif, le tout est mis sous une température et pH contrôler. On lave le matériau solide obtenu avec de l'eau distillée et on le sèche à 80°C pendant une nuit. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

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

La majorité des rejets industriels sont composés de divers éléments. Pour s'approcher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le Rhodamine B (RhB) et le Bleu de méthylène (BM), dans le but d'obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

Dans cette partie, nous présentons les résultats d'une étude qui a pour but l'évaluation de la capacité d'adsorption du charbon actif magnétique par deux polluants (Rhodamine B et Bleu de méthylène) dans la solution binaire, pour cela l'étude de l'adsorption des deux colorants sur notre support nécessite la détermination de l'effet de certains facteurs physico-chimiques.

III. 3.1. Substances étudiées

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

III. 3.1.1. Rhodamine B

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

cuir, du jute et de l'alimentation, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines.

La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la figure III.2. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le Tableau III.1.

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

Numéro de CAS	81-88-9
Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse moléculaire	479,02
λ_{max}	550-553
pka	3.7
Etat	En poudre
Caractéristique chimique	Colorant cationique
Couleur	Rouge à violette
Odeur	Sans odeur
Densité apparente	250 kg/m ³
Solubilité dans l'eau	8 à 15 g/L (20 °C)
pH	De 3 à 4

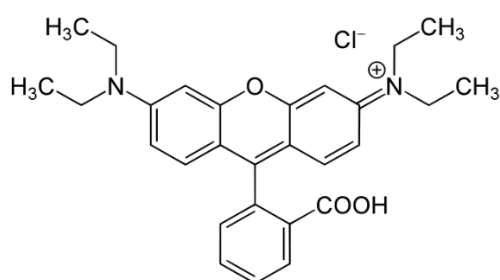


Figure III.2. Structure chimique de la Rhodamine B.

III. 3.1.2. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) et sa masse molaire est de 319,85 mol/g (tableau III.2). C'est une molécule organique

appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure III.3. [69,70].

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

Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse moléculaire	319,85
λ_{max}	665
Etat	En poudre
Caractéristique chimique	Colorant cationique
Couleur	Bleu
Odeur	Sans odeur
Densité apparente	250 kg/m ³
Solubilité dans l'eau	50 g/l eau à 20 °C 10 g/l éthanol à 20 °C

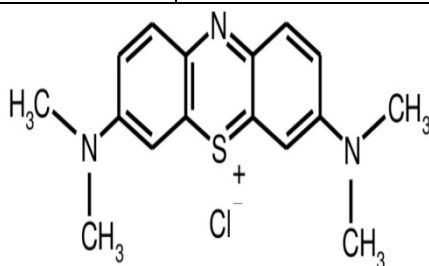


Figure III.3. Structure chimique du Bleu de méthylène

III.3.2. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.[71].

III.3.2.1. Loi d'absorption

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

❖ Loi de Beer-Lambert

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

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

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

Avec

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident

ε : Coefficient d'extinction moléculaire.

L : Epaisseur de la cuve.

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents polluants dans le cas des mélanges binaire, chaque colorant a été analysé à sa longueur d'onde maximale dans le mélange. En effet, les absorbances du mélange, déterminées à $\lambda_{\max}$ pour chaque colorant, sont les suivantes :

$$Abs_1 = \varepsilon_{RhB(1)} l C_{RhB} + \varepsilon_{BM(1)} l C_{BM} \quad (\text{Eq.III.2})$$

$$Abs_2 = \varepsilon_{RhB(2)} l C_{RhB} + \varepsilon_{BM(2)} l C_{BM} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Où

$Abs_1, Abs_2, \varepsilon_{RhB(1)}, \varepsilon_{BM(1)}, \varepsilon_{RhB(2)}, \varepsilon_{BM(2)}, l, C_{RhB}$ et C_{BM} sont respectivement : l'absorbance du mélange de colorants à λ_1 , l'absorbance du mélange de colorants à λ_2 , l'absorptivité molaire du RhB à λ_1 , l'absorptivité molaire du BM à λ_1 , l'absorptivité molaire du RhB à λ_2 , l'absorptivité molaire du BM à λ_2 , la longueur du bain de milieu absorbant (cm), la concentration molaire du RhB et la concentration molaire du BM.

III.4. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption réaliser via un procédé de bain thermostaté à l'issue de l'équilibre la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale.

Les différents paramètres ont été considérés : temps de contact, la dose, le pH et la température du bain. Le tableau III.3 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

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

$$Q_e = (C_0 - C_{eq}) \cdot V/m \quad (\text{Eq.III.4})$$

Où :

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

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

V : volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant (g).

Tableau III.3. Conditions opératoires

1. Température				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbat (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	100	1	8	25 35 45
2. Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbat (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
5 15 30 45 60	100	1	8	45

75 90 105 120				
4. Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbat (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550	1	8	45
5. Désorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
160	100	Ethanol HCl Propanol NaOH Eau Ethanol + Eau	6,5	45
6. Régénération				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Solvant	Nombres de cycles	Température (°C)
160	100	Ethanol + Eau	1 2 3 4	45

III.5. Balayage et la courbe d'étalonnage de la solution binaire

III.5.1. Balayage

Afin de déterminer si la composition du mélange a un impact sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant, nous avons procédé à une analyse

spectrophotométrique UV/Visible d'une solution binaire mixte à une concentration de mg/L pour chaque colorant, dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 700 nm.

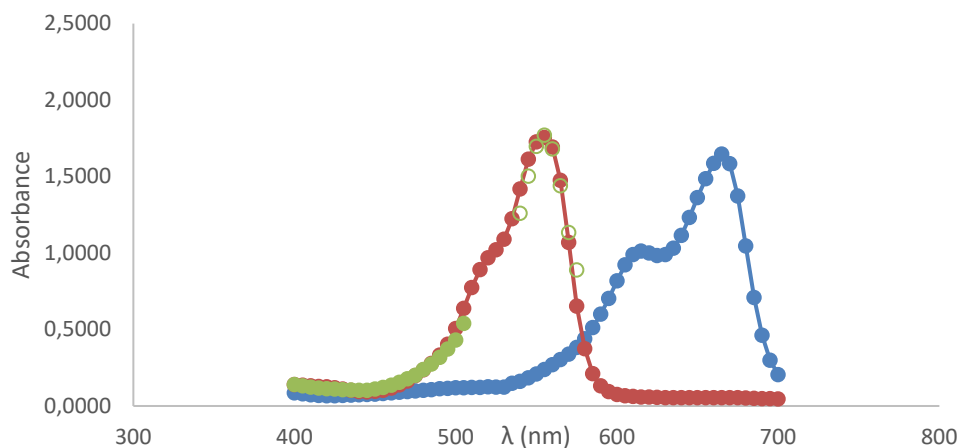


Figure. III.4. Spectres d'absorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simples et binaires (C_{Initial} en colorant=10mg/L).

La figure III.4 montre les spectres d'absorption le Rhodamine B et Bleu de méthylène dans les solutions simple et binaire. Un recouvrement des spectres est observé. Les pics d'absorbance les plus élevés pour la Rhodamine B et le Bleu de Méthylène dans leur solution simple ont été mesurés à 554 nm et 666 nm, respectivement. L'analyse des spectres des deux colorants révèle une interférence entre le spectre du premier colorant et celui du second. De plus, la concentration de ces derniers ne peut être déduite par une mesure directe de leur absorbance dans le mélange. Il est donc impossible de quantifier les deux colorants dans ce mélange binaire. Afin de traiter ce problème, l'analyse simultanée des colorants dans le mélange binaire est réalisée en utilisant la méthode spectrophotométrique pour identifier la longueur d'onde où l'impact de l'autre colorant est négligeable.

Les résultats de la première dérivée du Rhodamine B et du Bleu de méthylène dans des solutions binaires révèlent que le Rhodamine B peut être identifié à nm en présence du Bleu de méthylène, ou lorsque le changement d'absorbance pour ce dernier est nul. De son côté, le Bleu de méthylène peut être détecté à nm en présence du Rhodamine B, ou quand la variation d'absorbance pour ce dernier est nulle.

III.5.2. Courbe d'étalonnage

Chaque colorant a été dosé à nm, respectivement. Ce qui fait que le Rhodamine B et Bleu de méthylène disposent de deux courbes d'étalonnage, chacun. Le tracé de ces deux courbes est représenté sur la figure III.5.

Figure III.5 Courbe d'étalonnage du Rhodamine B à nm et Bleu de méthylène à nm.

La variation de l'absorbance se présente de manière linéaire pour les deux colorants, et des coefficients de détermination (R^2) égaux à 0,99 ont été obtenus, respectivement, pour Rhodamine B et Bleu de méthylène.

III.6. Effet de la température

Pour examiner l'impact de la température sur l'adsorption de la Rhodamine B et du Bleu de méthylène par l'adsorbant en question, un flacon contenant 25 mL de solution à de concentration de 100mg /L, du mélange de deux colorants que nous avons intégré la dose décelée dans le mélange ; celui-ci a été positionné dans un bain-marie à l'aide d'un thermostat ajusté à diverses températures (298, 308 et 318 K). Après une agitation pendant une durée précise, le mélange est filtré et soumis à une analyse par spectrophotométrie. Les résultats d'adsorption de mélange en fonction de la température est représenté graphiquement sur la figure III.6.

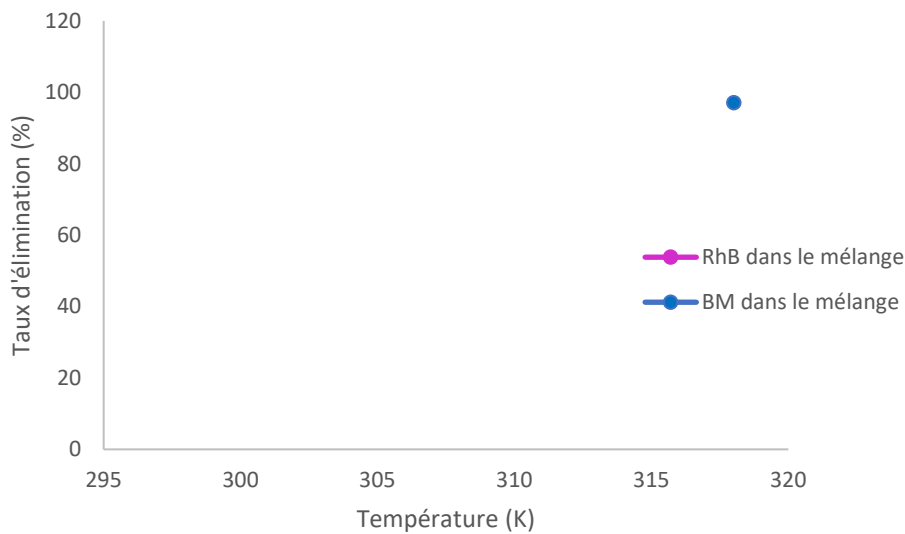


Figure III.6. Effet de la température sur l'adsorption du mélange de Rh B et BM.

La figure III.6 indique que le taux de suppression s'accroît avec la hausse de la température pour les deux colorants présents dans le mélange. Ainsi, on peut conclure que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a renforcé les capacités d'adsorption.

III. 6.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Il est indispensable d'obtenir davantage de données concernant les paramètres thermodynamiques associés au processus d'adsorption, tels que le changement d'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG , pour déterminer l'ampleur des variations de ces paramètres lors du processus d'adsorption résultant du transfert d'une mole de soluté de la solution vers l'interface solide. L'évaluation de la chaleur ΔH constitue le critère majeur pour distinguer la chimisorption de la physisorption [72,73].

Le coefficient de distribution K_d est déterminé comme le rapport entre les quantités fixées par gramme de solide et la quantité de soluté qui reste en solution pour une unité de volume [74,75]. Le coefficient de distribution, qui caractérise la prédilection du soluté pour l'adsorbant, peut être exprimé par la formule suivante :

$$K_d = \frac{C_{ad,e}}{C_{eq}} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (\text{Eq III.5})$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

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

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

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

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

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.III.6})$$

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

$$\ln K_d = \left(\frac{-\Delta H}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S}{RT} \right) \quad (\text{Eq .III.7})$$

Où :

ΔH : Enthalpie (KJ/mole).

ΔS : Entropie (KJ/mole).

ΔG : Energie libre (KJ/mole).

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

T : Température(K).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Les résultats sont représentés dans la figure III.7 et résumés dans le tableau III.4.

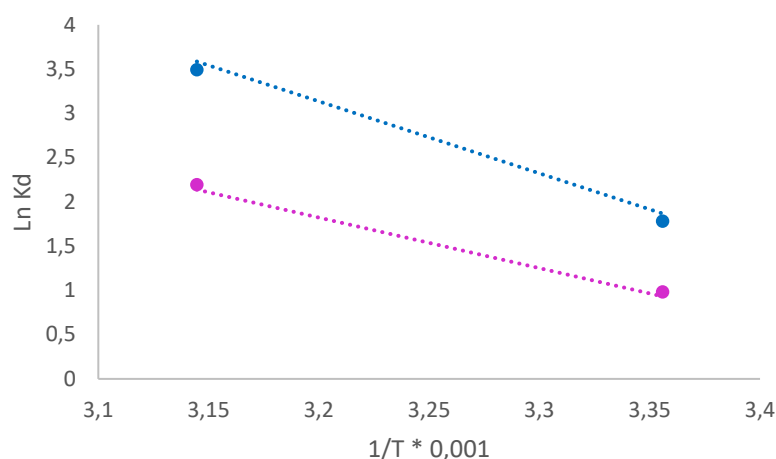


Figure III.7. Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T) \times 0,001$ pour l'adsorption du mélange de RhB et BM par le charbon actif magnétique.

Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du mélange de RhB et BM

Concentration (mg/L)	Colorants	Equation	$\Delta G(\text{kJ/mol})$			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)
			298 °K	308 °K	318 °K		
100	Rhodamine B		-3	-7,1	-7,9		
	Bleu de méthylène		-1	-5,1	-3		

Ces résultats indiquent que l'adsorption du mélange de deux colorants (RhB et BM) sur le charbon actif magnétique est spontanée, car les valeurs de ΔG° sont inférieures 0 KJ/mole [76,77]. Les valeurs positives de l'enthalpie et de l'entropie indiquent la nature endothermique du processus d'adsorption, illustrant un système adsorbat-adsorbant nettement moins ordonné ($\Delta S > 0$). L'élimination du RhB et BM dans le mélange est de nature physique car la valeur de la variation de l'enthalpie ΔH° est inférieur à 50 kJ/mole.

III.7. Etude cinétique d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans une solution binaire

Il est crucial de comprendre la rapidité et le processus par lequel notre adsorbant magnétique élimine le polluant. Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour déterminer les paramètres d'adsorption. On a appliqué les modèles suivants :

❖ Le modèle de pseudo-premier-ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \left(\frac{K_1 \cdot t}{2,303} \right) \quad (\text{Eq .III.8})$$

❖ Le modèle de pseudo-second-ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq .III.9})$$

Avec :

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

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

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

t : Temps de contact (min).

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

Les deux modèles cinétiques sont représentés dans les figures (III.8, III.9), ainsi que les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.5.

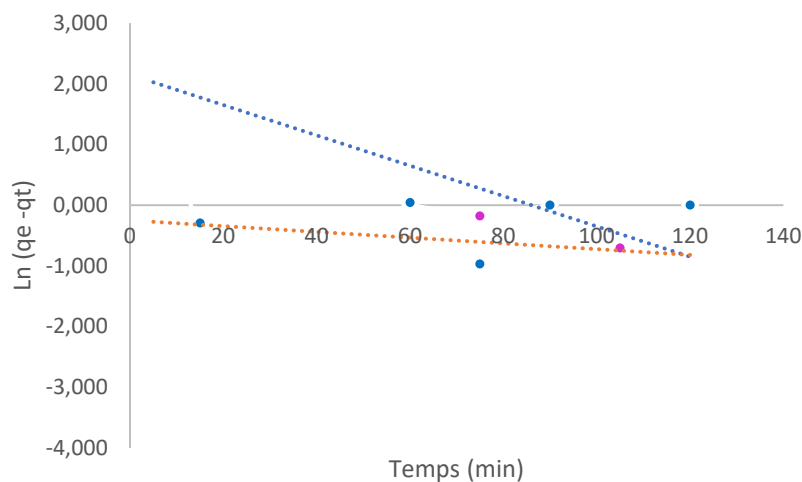


Figure III.8. Courbe cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B dans une solution binaire sur le charbon actif magnétique.

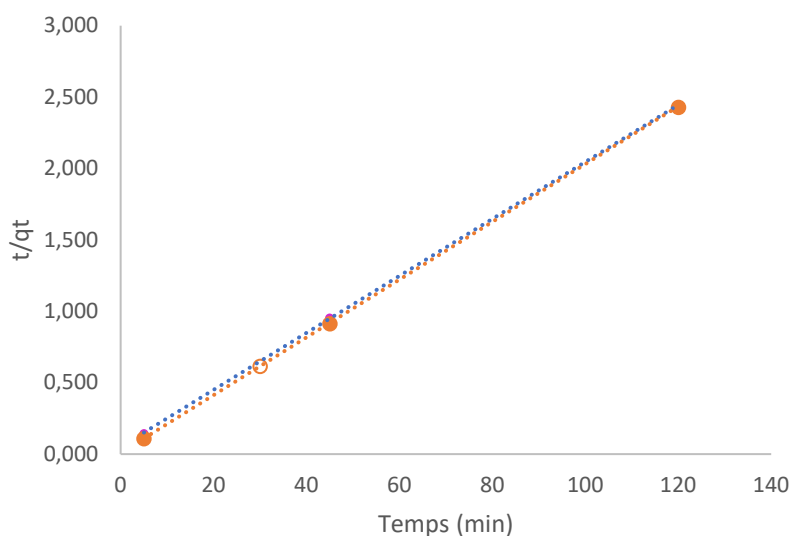


Figure III.9. Courbe cinétique « pseudo-second-ordre » appliquée à l'adsorption du Bleu de méthylène et Rhodamine B dans une solution binaire sur le charbon actif magnétique.

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

	Colorants	Rhodamine B	Bleu de méthylène
	$q_{e(exp)}$ (mg/g)		
	$q_{e(ccal)}$ (mg/g)		
Pseudo 1 ^{er} ordre	K_1 (min ⁻¹)		
	R^2	0,796	0,0277
Pseudo 2 ^{eme} ordre	$q_{e(cal)}$ (mg/g)		
	K_2 (g/mgmin)		
	R^2	0.9995	0.9999

On constate que le modèle de pseudo-premier ordre ne présente pas une bonne linéarisation, car $R^2 < 0,90$.

L'analyse des valeurs du modèle de pseudo-second ordre révèle que la cinétique d'adsorption associée à l'adsorbant est fidèlement représentée par ce modèle cinétique, avec un coefficient de corrélation supérieurs à 0,999.

III.8. Isotherme d'adsorption du Rhodamine B et Bleu de méthylène dans une solution binaire

Habituellement, les isothermes d'adsorption nous renseignent sur l'amélioration et la conception des adsorbants, elles décrivent l'affinité et l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que la capacité d'adsorption. Ces informations peuvent être obtenues à partir des modèles d'équilibre qui illustrent le processus d'adsorption. Effectivement, son aspect illustre certains phénomènes en cours : Adsorption en une seule couche ou en plusieurs, interactions latérales entre molécules ou absence de celles-ci [78,79].

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

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \times V}{m \times 1000} \quad (\text{Eq.III.10})$$

Où

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

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (mL).

1000 : coefficient de conversion.

Le temps, la dose, le pH et la température optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption des deux colorants dans un mélange, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de mg/L ont été mélangés avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité (x/m) est calculée selon l'équation ci-dessus.

Les résultats d'adsorption des deux colorants par l'adsorbant étudié sont représentés graphiquement sur la figure III.10.

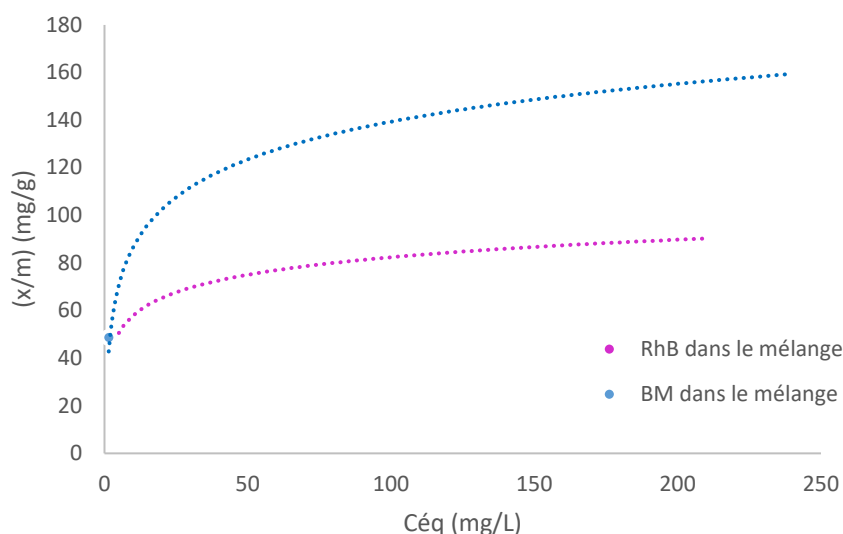


Figure III.10. Isotherme de l'adsorption du Rhodamine B et Blue Méthylène sur le charbon actif magnétique dans une solution binaire.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type L (Langmuir). Ce genre d'isotherme présente une pente qui s'amenuise au fur et à mesure que la concentration d'équilibre s'accroît, probablement en raison de la réduction du nombre de sites non occupés, suite à l'occultation progressive de la surface du matériau. Dans cette forme d'adsorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont minimales [13].

Pour examiner les résultats d'équilibre, nous avons choisi le modèle de Langmuir modifié pour l'adsorption compétitive. Ce modèle suppose que chaque soluté occupe une position spécifique sur la surface de l'adsorbant et que les sites sont homogènes. Les équations suivantes sont utilisées pour décrire le mélange binaire :

$$\left(\frac{x}{m}\right)_1 = \frac{b_{RhB} q_{max1} C_{eq1}}{1 + b_{RhB} C_{eq1} + b_{BM} C_{eq2}} \quad (\text{Eq.III.11})$$

$$\left(\frac{x}{m}\right)_2 = \frac{b_{BM} q_{max2} C_{eq2}}{1 + b_{RhB} C_{eq1} + b_{BM} C_{eq2}} \quad (\text{Eq.III.12})$$

Avec :

$\left(\frac{x}{m}\right)_1$: Quantité de RhB adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g).

$\left(\frac{x}{m}\right)_2$: Quantité de BM adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g).

q_{max1} : Quantité de RhB adsorbée à saturation en mode binaire (mg/g).

q_{max2} : Quantité de BM adsorbée à saturation en mode binaire (mg/g).

C_{eq1} : Concentration de RhB à l'équilibre dans le système binaire (mg/L).

C_{eq2} : Concentration de BM à l'équilibre dans le système binaire (mg/L).

b_{RhB} : Constante d'équilibre d'adsorption de RhB en mode binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

b_{BM} : Constante d'équilibre d'adsorption de BM en mode binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.6. Valeurs des paramètres d'isotherme Langmuir pour l'élimination du Bleu de méthylène et Rhodamine B dans une solution binaire par le charbon actif magnétique.

III.9. Désorption et Régénération

III.9.1. Désorption

L'aspect de la facilité de désorption et de régénération est crucial pour l'utilisation pratique de tout type d'adsorbant. Les valeurs obtenues fournissent un aperçu au sujet concernant le genre d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que la faisabilité de la réutilisation du matériau.

Dans la présente étude, l'évaluation de la faisabilité de six solvants ont été utilisés pour éliminer le Rhodamine B et Bleu de méthylène dans une solution binaire. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain marie à mg de charbon actif magnétique ont été mélangés avec 100 mL de solution, et à la concentration de et agité pendant s, Après agitation, séparation et séchage, le matériau contenant Le mélange est mis en contact avec chacun des solvants, Après agitation, on analyse la quantité de mélange libérée dans la solution, par spectrophotométrie. Les résultats sont représentés sur la Figure III.11.

Figure III.11: pourcentage de désorption d'une solution binaire à partir de charbon actif magnétique via différents éluants à 45°C.

L'eau est un solvant inefficace car elle ne parvient à désorber que 1%, du Bleu de méthylène, et 2,9%, de la Rhodamine B. La faible performance pourrait être attribuée à la forte interaction entre Bleu de méthylène ou Rhodamine B et charbon actif magnétique. se révèle être le désorbant le plus efficace pour la désorption de Rhodamine B et du Bleu de méthylène dans le mélange avec un pourcentage d'respectivement. Ce phénomène s'explique par son aptitude à détruire les liaisons qui engendrent l'interaction entre le Bleu de Méthylène et le charbon actif magnétique, ainsi que la Rhodamine B et le charbon actif magnétique. Cela favorise la libération de nos deux colorants et aux sites actifs d'être disponibles pour d'autres cycles de réutilisation.

III.9.2 Régénération

La recherche sur la régénération a impliqué l'examen de cinq cycles d'adsorption-désorption, en se servant de l'éluant optimal qui est La Figure III.12 illustre les résultats concernant le Rhodamine B et le Bleu de méthylène dans le mélange.

Figure III.12: régénération de charbon actif magnétique par vis-à-vis de Bleu de méthylène et Rhodamine B dans le mélange à

L'évaluation de la réutilisabilité du matériau adsorbant a été réalisée sur quatre cycles d'adsorption-désorption pour le Bleu de méthylène et Rhodamine B dans le mélange. Lors du cycle 0, la quantité adsorbée pour le BM est 99mg/g, et pour le Rhodamine B, elle est/g. indiquant une bonne efficacité d'adsorption initiale pour les deux colorants par le charbon actif magnétique. Cependant, dès le premier cycle, cette efficacité baisse à environ 94mg/g pour le Bleu de méthylène dans le mélange et 20mg/g pour le Rhodamine B dans le mélange au deuxième cycle puis chute à 38mg/g pour le Bleu de méthylène dans le mélange et 20mg/g pour le Rhodamine B dans le mélange au troisième cycle et atteint 5mg/g pour le Bleu de méthylène dans le mélange et 5mg/g pour le Rhodamine B dans le mélange au quatrième. En ce qui concerne le Bleu de méthylène et la Rhodamine B, on observe une réduction significative de la quantité adsorbée à mesure que le nombre de cycles s'accroît. Cela indique que les sites d'adsorption sur le matériau se raréfient ou perdent en efficacité avec une utilisation continue, ce qui est un phénomène fréquent dans les processus de régénération d'adsorbant ou d'adsorption multi-cycles. L

Conclusion

L'objectif de cette recherche est de valoriser un déchet végétal, particulièrement le marc de raisin, en produisant un charbon actif magnétique. Ce composite hybride est conçu grâce à une technique de co-précipitation in situ, associant des nanoparticules d'oxyde de fer et du charbon activé chimiquement au moyen d'une solution d'acide phosphorique à 40%. La synthèse est effectuée conformément à un protocole strict dans le laboratoire de recherche SEA2M.

Le charbon actif magnétique obtenu est par la suite employé comme agent d'adsorption dans le processus de traitement d'une solution de rejet simulé contenant un mélange de deux colorants textiles : la Rhodamine B et le Bleu de méthylène. Le but est d'examiner son efficacité pour éliminer ces polluants organiques via un processus d'adsorption.

Initialement, l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant magnétique a été réalisée dans une solution binaire englobant les deux teintures, Rhodamine B et Bleu de méthylène. Les conclusions de l'étude ont prouvé que ce matériau a une efficacité marquante pour l'élimination conjointe de ces polluants organiques. Cette performance souligne la grande capacité du charbon actif magnétique dans l'assainissement des eaux polluées par des colorants artificiels.

L'analyse des paramètres thermodynamiques a révélé que l'adsorption du mélange de deux colorants (RhB et BM) sur le charbon actif magnétique est spontanée, car les valeurs de ΔG° sont inférieures à 0. De plus, elle est endothermique avec $\Delta H^\circ > 0$.

L'analyse cinétique des deux colorants correspond idéalement au modèle de pseudo-deuxième ordre avec un coefficient de corrélation élevé.

Les isothermes d'adsorption obtenus pour le charbon actif magnétique à partir du mélange de deux colorants se présentent sous forme de type L. De plus, les résultats de la modélisation ont démontré que le modèle de Langmuir généralisé reproduit parfaitement le processus d'adsorption des deux colorants (Rhodamine B et Bleu de méthylène), avec des coefficients de corrélation R^2 supérieur à 0,96.

L'étude de la désorption des teintures Rhodamine B (RdB) et Bleu de Méthylène (BM) a démontré que l'association est le solvant le plus performant pour la régénération du

Conclusion

charbon actif magnétique, avec des niveaux de désorption atteignant pour le BM.

L'analyse de la réutilisation du charbon actif magnétique a révélé une capacité d'adsorption initiale particulièrement forte pour les deux colorants avec s de régénération. Toutefois, dès les premiers cycles d'utilisation, cette performance se dégrade notablement, spécialement pour la Rhodamine B. Cette diminution graduelle indique qu'on a la saturation ses sites actifs de notre adsorbant magnétique.

Références bibliographiques

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour Technol*, 77 (2001) 247-255.
- [2] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid phase equilibria*, 317 (2012) 9-14.
- [3]. Sofia F. Soares, Tânia R. Simões, Tito Trindade, Ana L. Daniel-da-Silva. Highly Efficient Removal of Dye from Water Using Magnetic Carrageen an/Silica Hybrid Nano-adsorbents *Water Air Soil Pollute*, 87, 228 (2017).
- [4]. A. Temmar, " Synthèse d'un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. Applications a l'élimination des métaux lourds (Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) ", PhD Thesis, Université M'Hamed Bougara: Faculté des sciences de l'ingénieur, (2016).
- [5]. L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, et H. Qiu, " Preparation of magnetic modified chitosan and adsorption of Zn^{2+} from aqueous solutions ", *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, vol. 88, no 2, p. 574-581, (2011).
- [6]. Y.-M. Hao, C. Man, et Z.-B. Hu, " Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles ", *Journal of hazardous materials*, vol. 184, no 1-3, p. 392-399, (2010).
- [7]. ACHOUR SOUAD, valorisation d'adsorbants pour l'élimination de certains polluants industriels et nucléaires, thèse de doctorat en sciences, université de Houari Boumediene.
- [8]. Yifan Chen, Xiaolong Gong, Peishan Yang, Mingxin Zhu, Hua Zhou, Shunlong Pan, Efficient removal of organic pollutants in reverse osmosis concentrate by coupling granular activated carbon adsorption with ozone, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University.
- [9]. MARSH, Harry et REINOSO, Francisco Rodriguez. *Activated Carbon*. Elsevier, (2006).

Références bibliographiques

- [10]. AGBOUBI Rachida, BOUALAME Nour El Houda, Étude de l'adsorption des composés organiques par le charbon actif magnétique dans les solutions simples et binaires, université de Mostaganem, (2023).
- [11]. Diego Ram' on Lobato-Peralta, Jude A. Okolie, Henry O. Orugba, D.M. Arias, P.J. Sebastian, Patrick U. Okoye, Evaluating the impact of pre-carbonization on activated carbon production from animal-origin precursors for supercapacitor electrode applications
- [12]. [R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 ,1129-1138, (2007).
- [13]. [S. BOURAHILA, thèse de doctorat, « Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF », Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem, (2018).
- [14]. Nora SEDIRA, Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.
- [15]. Zohra MEKIBES, Fixation de polluants émergents par des supports ligno-cellulosiques, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem.
- [16]. Goldman, Alex. Handbook of modern ferromagnetic materials. Vol. 505. Springer Science & Business Media, (2012).
- [17]. BOZORTH, Richard M. Ferromagnetism. (1993).
- [18]. OLIVEIRA, Luiz CA, RIOS, Rachel VRA, FABRIS, Jose D., *et al.* Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, (2002).
- [19]. Moosavi, Seyedehmaryam, et al. "Application of efficient magnetic particles and activated carbon for dye removal from wastewater." *ACS omega* 5.33 (2020).
- [20]. Rocha, Luciana S., et al. "Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review." *Science of the Total Environment* 718 (2020).
- [21]. [H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Iravani, Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Comptes Rendus Chimie*, 17, (2014).// Z. Orolinova, Mockovciakova, J. Skvarla, Sorption of cadmium (II) from aqueous solution by magnetic clay composite, *Desalination and Water Treatment*, 24, 284, (2010).

Références bibliographiques

- [22]. [R. D. Ambashta, M. Sillanp, Water purification using magnetic assistance: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 38, (2010).]
- [23]. [B. Kakavandi, R. K. Rezaei, S. Nasser, A. Ameri, A. Esrafi, Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 10, 19, (2013).
- [24]. VENTURINI, Pierre. Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides innovants pour le biomédical. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, (2017).
- [25]. BERGERON, Benjamin. Synthèse de nanoparticules à structure coeur-coquille d'oxyde de fer et d'or. (2014).
- [26]. Mansour, Hedi Ben, Boughzala, Oualid, Dridi, dorra, *et al.* Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, (2011).
- [27]. Boucherit, Nabila. Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fenton-enzyme. Diss. Université Mouloud Mammeri, (2016).
- [28]. MOUSSA, Abbas. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène, (2015).
- [29]. Guechi El-Khamssa, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénierie Année (2013).
- [30]. Crepy, (2004).
- [31]. Stolte, M., Vieth, M. Fondement histopathologique des modifications de la muqueuse œsophagienne. Ce que l'endoscopiste peut (et doit) voir. *Acta Endosc* **31**, 125–129 (2001).
- [32]. Chergui, Souâd Bouafia. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels. Diss. Université Paris-Est; Université Saad Dahlab de Blida (Algérie), (2010).
- [33]. Melle AGA SARA, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, MAGISTER, (2015).

Références bibliographiques

- [34]. Samiha Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, THÈSE de doctorat, (2008).
- [35]. Yusuf, Mohd, Mohd Shabbir, and Faeer Mohammad. "Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects, (2017).
- [36]. R. Perrin, J.P. Scharff, Chimie industrielle 1, Edition MASSON, Paris(1993).
- [37]. J.R. Aspland, Textile dyeing and coloration, Research Triangle Park: American Association of Textile, Chemists and Colorists (1997).
- [38]. Les fiches exposition d'universalise, « Teintures précieuses de la méditerranée: Carcassonne 2000».Encyclopaedia Universalis, 2016/9/1.
- [39]. Commission européenne. « Les meilleures techniques disponibles dans l'industrie textile ». Juillet, p : 658-684, (2003).
- [40]. Errais, Emna. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg, (2011).
- [41]. VERNET, Camille-G. Contribution a l'etude des colorants azoiques et des azomethine.(1912).
- [42]. Chetioui, Souheyla, and Abdelkader Bouchoul. "Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse." (2010).
- [43]. Bouyakoub, Amel Zahira, Kacha, Smaïl, Ouhib, Rachid, *et al.* Traitement combiné d'un effluent textile contenant des colorants réactifs par coagulation-floculation et électroflottation. Revue des sciences de l'eau, (2010).
- [44]. Harrlekas, Farida. "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile." Université de CADI AYYAD, Marrakech, Maroc et l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- [45]. Aga Sara, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, (2015).
- [46]. Thakker, Alka Madhukar et Sun, Danmei. Innovative plant-based mordants and colorants for application on cotton fabric. Journal of Natural Fibers, (2022).

Références bibliographiques

- [47]. Z. Smahi, « Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques », thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2017).
- [48]. I. Belbachir, " Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. ", PhD Thesis, (2018).
- [49]. G. Samira, " Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau ", PhD Thesis, Université Badji Mokhtar, (2015).
- [50]. FARIA P.P.C., J.J.M. ÓRFÃO et M.F.R. PEREIRA Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Res., 38, 2043-2052. (2004).
- [51]. Atkins, P., & de Paula, J.. Physical Chemistry. Oxford University Press. (2010)
- [52]. Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley. (1984).
- [53]. J.F. lepage : Catalyse de contact – conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Edition technique, p 5, (1978).
- [54]. CHAOUCH Noura : Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées. Thèse de Doctorat en chimie, Université Hadj Lakhdar – Batna, pp 39-44, (2014).
- [55]. Bouacherine Souheila. Éliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de Magister, (2013).
- [56]. Hazourli, « adsorption et électroadsorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB, (1991).
- [57]. R. Desjardins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, (1997).
- [58]. Stephen Inbaraj. B, Chiu. C.P, Chen. B.H. Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). Bioresource Technology 99 -1026–1035, (2008).

Références bibliographiques

- [59]. Ghatee M.H, Zolghadr A.R. Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid vapor equilibrium, (2008).
- [60]. AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, p 299-310, (1996).
- [61]. . Encarta En Cyclopédia Deluxe. (2002).
- [62]. Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli F. Active Carbon, New York, (1988).
- [63]. Sun. L.M., Meunier. F. Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730-1, pp.1-16, (2003).
- [64]. . Cardot. C. Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (1999).
- [65] [S. Dellali, « Élaboration et application d'un nouveau matériau pour le traitement des eaux usées », Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem, (2022).
- [66]. Emna Errais, Reactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption des colorantes, université de Strasbourg, (2011).
- [67]. E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005).
- [68]. Luiz C.A. Oliveira, Rachel. V.R.A. Rios, José D. Fabris, V. Garg, Karim Sapag, Rochel M. Lagoa. Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon 40,2177-2183, (2002).
- [69]. Madani. M. A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider, Biskra, Algérie, Présenté en : (2014).
- [70]. Zhenwang. L., ZhenLu. C., and Jianyan. L. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, 15th Word Conference on Non-Destructive Testing, 15 - 21, October, Rome, (2000).
- [71]. Loukil Mansouria, mémoire de fin d'étude « Elimination du cristal violet par un charbon actif granulé », Université Abdelhamid ibn badis-Mostaganem, (2017).
- [72]. Rytwo G., Ruiz-Hitzky E. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. J.Therm. Anal. Calorim, vol. 71, p. 751-759, (2003).

Références bibliographiques

- [73]. Crini G., Peindy H.N., Gimbert F., Robert C.. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from Aqueous Solutions by Adsorption Using Cyclodextrin-Based Adsorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Separ. Purif. Technol.*, vol. 53, p. 97-110, (2007).
- [74]. Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, (2005).
- [75]. Selhan Karagoz, Turgay Tay, Suat Ucar, Murat Erdem. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99, 6214–6222, (2008).
- [76]. Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S. Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes, *Environmental. Technology.* 22, 205-213, (2001).
- [77]. Sawasdee S., Suwanputa S., Seesaiya C., Sritotesporn S., Tosri N., Sawangsup N., Pumpikun R., Watcharabundit P. Application of agricultural waste activated carbon repared from sugar caneleaves for methyl orange removal in aqueous solution. *Food and Applied Bioscience Journal*, 8, n°3, 1–18, (2020).
- [78]. Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*,170,332–339, (2009).
- [79]. Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*, 44,1489-1497, (2010).

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-
كلية العلوم الاجتماعية و الإنسانية

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): BELADDJAL Omelkhir رقم التسجيل الجامعي: 202037032981

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 110020987000730003 والصادرة بتاريخ: 2023/12/09

عن.....

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم science de maître
شعبة chimie / التخصص chimie appliqué

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Etude de la capacité de réutilisation d'un adsorbant magnétique pour l'adsorption binaire

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة
الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في
البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 2025/06/11

إمضاء المعني

