



UNIVERSITE

Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

# MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Par

**BOUSRIH MAAMAR**

**ELIMINATION D'UN COLORANT CATIONIQUE PAR UNE  
BIOMASSE MODIFIEE**

Soutenu le 25/06/2014 devant la commission d'examen :

Président :	M.BOURAADA	M.C.A	Université de Mostaganem
Examineur :	A.BELOUATEK	Pr	Université de Mostaganem
Rapporteur :	F.BELHALFAOUI	M.C.B	Université de Mostaganem

## Introduction générale :

L'utilisation massive des colorants synthétiques dans le secteur industriel, particulièrement celui du textile, a engendré une pollution de l'environnement aqueux par le rejet de ses effluents dans les rivières. De ce fait, ils peuvent conduire par voie de conséquence à une destruction importante de la faune et de la flore [1,2]. Cependant ces substances toxiques ont pu être réduites à des doses non dangereuses voire éliminées grâce d'une part, à une législation rigoureuse et d'autre part, aux traitements chimiques mis en œuvre antérieurement: les échanges ioniques [3,4], les procédés de floculation/coagulation [5], les procédés d'adsorption sur différents supports [6-9], les procédés biologiques [10-12] et plus récemment la dégradation par les radiations UV et par les procédés d'oxydation avancées [13-16]. L'efficacité de ces derniers systèmes réside essentiellement en la production in situ de radicaux hydroxyles, qui sont considérés comme des espèces très réactives vis-à-vis de plusieurs composés organiques [17] (constante de vitesse de l'ordre de  $10^7$  à  $10^{10}$  mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> BUXTON et al 1988). Ces techniques qui sont des plus prometteuses seront donc appelées à jouer un rôle important dans le processus de décontamination de l'environnement, en lui fournissant un moyen de minéralisation très efficace de ces polluants.

L'objectif principal de la présente étude était de contribuer au développement d'une technologie techniquement fiable et économiquement viable pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles. A ce fait, nous avons préparés une biomasse organique, (La biomasse est broyée au moyen d'un broyeur mécanique, et les différentes granulométries sont obtenues au moyen de tamis de diverses ouvertures de mailles ).La dernière étape de préparation est le stockage de notre matériau et noté **NAB**.

Notre matériau **NAB** a subi un traitement chimique en utilisant l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium, les matériaux obtenus sont notés **NAT1** et **NAT2**

Pour la bio sorption d'un colorant cationique textile (violet cristal). Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant cationique (violet cristal) sur la biomasse brute et modifiée.

L'étude a porté sur élimination de colorant cationique en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction, ce travail comporte deux parties essentielles :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique sur l'adsorption, les adsorbats, et les colorants.

La deuxième partie nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique d'adsorption ,en étudiant l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir d'adsorption du matériaux utilisées , en particulier , le pH de la solution , la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption ,l'effet de température et à la fin la régénération de ces matériaux .

En fin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

### IV.3 .Élimination du violet cristal

#### IV.3 .1.Les modes opératoires

##### IV.3.1.1.Effet du pH

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre « STARTER3C ». Des échantillons de matériaux NAT1 et NAT2 de masses égales à 50 mg ont été mélangés avec des volumes 50 ml de solutions de violet cristal à 100 mg/ L dans des béchers de 250 ml. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs suivantes : 3,00; 5,00; 8,00; 10,00; 6,5 (pH initial) en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 1440 min à 25 °C. Une fois le temps de contact épuisé, le matériau est séparé par centrifugation pendant 10 min à 4000 tr/mn. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 604$  nm.

Les résultats obtenus sont présentés soit par des taux d'élimination R(%) du colorant soit en terme des quantités adsorbées  $q_e$  exprimées en mg/g déduite par la formule suivante

$$q_e = (C_i - C_e) * V / m$$

Où :

- $C_i$  : 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 des matériaux (mg)

##### IV.3.1.2. L'étude cinétique :

Nous avons effectué une étude sommaire de la cinétique pour déterminer le temps de contact au bout duquel l'équilibre s'établit. A plusieurs aliquotes de 50 ml de solutions contenant une concentration initiale en violet cristal de 100 mg/l pour les deux matériaux modifiés NAT1, NAT2 à pH initial=6.5, on ajoute une masse de 50 mg de chaque matériau. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées variant de 15 à 1440 minutes. Les suspensions sont séparées par centrifugation à 4000tr/mn. Le filtrat contenant les concentrations restantes du violet cristal est analysé à 604 nm par spectroscopie UV-Visible.

**IV.3.1.3. Isothermes d'adsorption :**

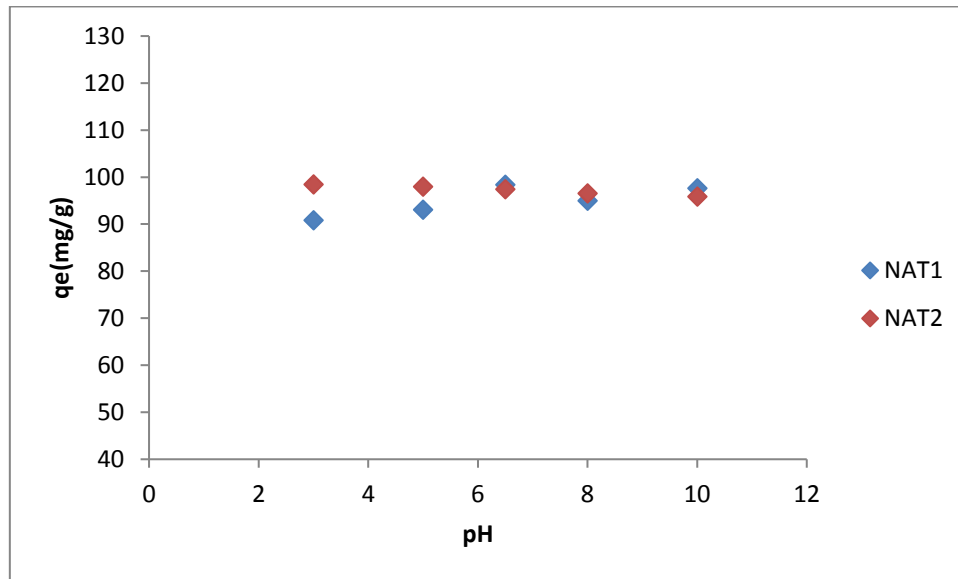
Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de Chaque matériau NAT1, NAT2 dans 50 ml de solutions dont la concentration en violet cristal varie entre 50\_250 mg/l à pH initial=6,5 pendant un temps de contact de 24 heures.

**IV.3.1.4. L'étude de l'effet de la température :**

L'effet de la température sur l'élimination de violet cristal a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C. Des flacons contenant 50 mg de chaque matériau NAT1, NAT2 et 50 ml de solution de violet cristal à une concentration de 100 mg/l à pH initial=6,5 sont placés dans un bain-marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C pendant 24h d'agitation. Une fois le temps épuisé les surnageants sont séparés par centrifugation et analysés par absorption atomique.

**IV.3.1.5. Régénération et réutilisation des matériaux**

Les matériaux NAT1, NAT2 saturés en violet cristal ont été préparés en utilisant de suspension de 150 mg des matériaux dans 150ml de solution à 100mg/l de violet cristal avec un rapport solide/solution de 1 g/l. Après 24 heures de temps de contact, les suspensions sont centrifugées et la concentration en violet cristal est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les matériaux récupérés sont séchés dans l'étuve à une température de 80 °C, Puis les solides sont remis en suspension dans 100 ml de solution d'éthanol. Les suspensions sont agitées pendant 60 min. après filtration et séchage à l'étuve, les matériaux sont réutilisés pour la sorption de violet cristal pour les 2 cycles successifs.

**IV.4.Résultats et discussions :****IV.4.1. Effet du pH :**

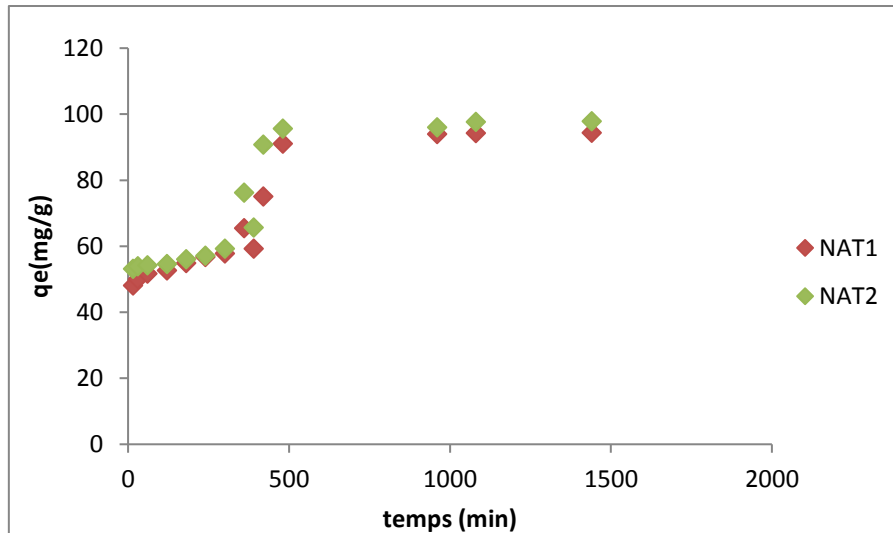
**Figure12 :** Effet du pH sur l'élimination de violet cristal par les matériaux, NAT1, NAT2.

Il est remarquable de souligner que pour les deux matériaux, la variation du pH n'a aucun effet sur l'adsorption de violet cristal.

Nous avons obtenus des capacités d'élimination de 90,94 et 98,46 mg/g respectivement pour le NAT1 et NAT2 à pH 3, tandis que celles obtenues de 97,42 et 95,76 mg/g respectivement pour le NAT1 et NAT2 à pH 10. Ces résultats nous ont permis de travailler à un pH naturel (6,5)

**IV.4.2. L'étude cinétique :**

Le suivi des quantités adsorbées de violet cristal par les matériaux en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure 13. D'après l'allure du graphe on remarque que le phénomène d'adsorption de l'équilibre est atteint en 480 minutes de temps de contact avec un pourcentage d'élimination de 91,08% et 95,68% pour les deux matériaux modifiés NAT1 et NAT2 respectivement.

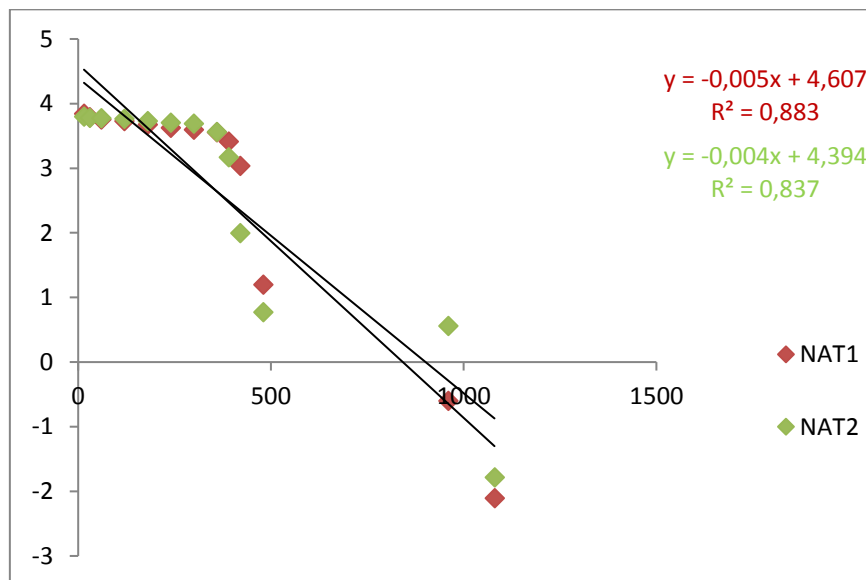


**Figure13** : Cinétique d'élimination du violet cristal par le NAT1 et NAT2

#### IV.4.2.1. Modélisation de la cinétique :

#### IV.4.2.2. Modèles cinétiques du pseudo-premier ordre :

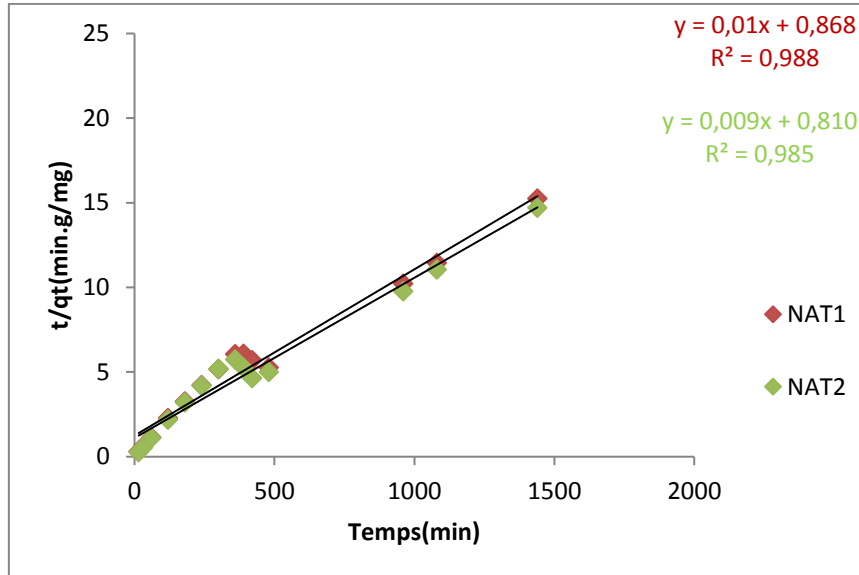
La variation de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps ( $t$ ) représenté sur la figure 14 donne une droite linéaire de pente  $(-k_1/2.303)$  et d'ordonnée à l'origine  $\log q_e$  nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de violet cristal sur les matériaux NAT1 et NAT2.



**Figure14** : Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier ordre

#### IV.4.2.3. Modèles cinétiques du pseudo-second ordre

Le tracé de  $t/qt$  en fonction du temps  $t$ , représenté sur la figure 15 donner une droite linéaire de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2q_e^2$ . Nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .



**Figure15** : Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre

Comme le montrent les figures 14 et 15, la cinétique d'élimination de violet cristal s'accorde mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation  $R^2$  de l'ordre de l'unité.

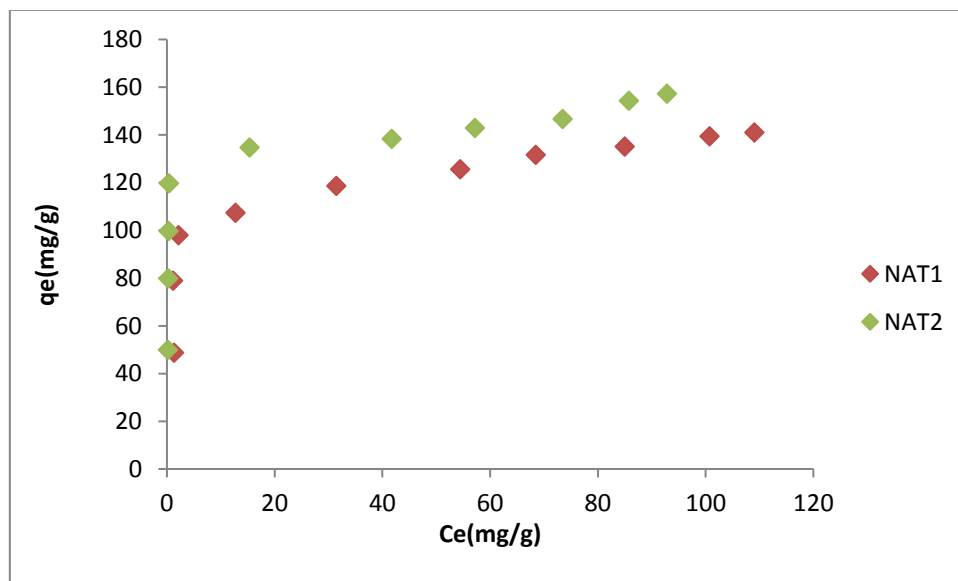
D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau 6, on remarque que la constante de vitesse de pseudo-second ordre est largement supérieure à celle du premier ordre. Ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée  $q_e$  (cal) presque égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale.

**Tableau6** : Paramètres cinétiques d'adsorption du violet cristal sur NAT1, et NAT2

Matériaux	q <sub>exp</sub> (mg .g-1)	Cinétique du pseudo – premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre		
		K <sub>1</sub> (mn <sup>-1</sup> )	q <sub>ecal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .mn <sup>-1</sup> )	q <sub>ecal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
NAT1	94,414	0,0115	105,847	0,883	0,115. 10 <sup>-3</sup>	100,046	0,988
NAT2	97,848	0,0092	79,36	0,845	0,1. 10 <sup>-3</sup>	111,111	0,985

#### IV.5. Les isothermes d'adsorption :

La figure 16 représente la variation des quantités de violet cristal adsorbées par gramme des matériaux (x/m) en fonction de concentration à l'équilibre (C<sub>e</sub>).

**Figure 16** Isothermes d'adsorption du violet cristal par les matériaux NAT1, NAT2,

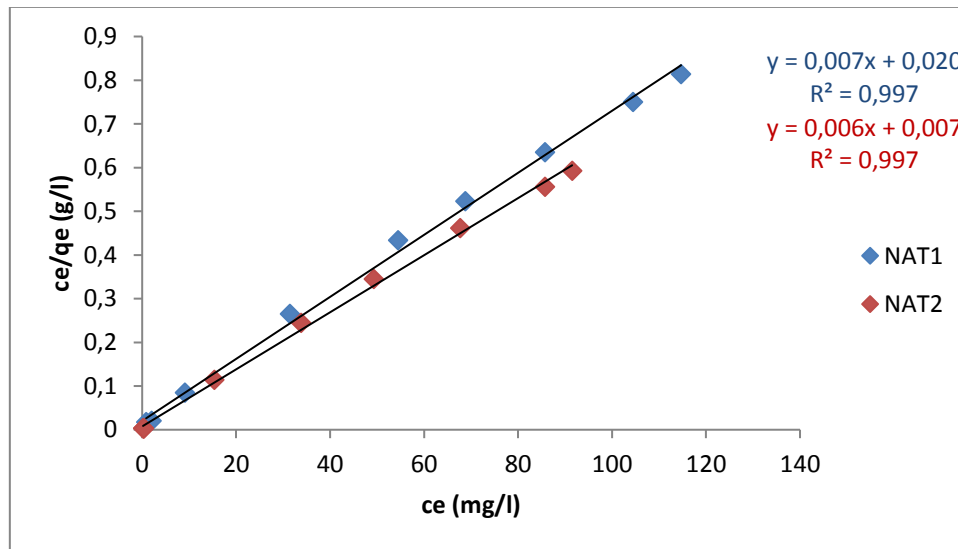
On constate d'après la figure 15 qui représente l'isotherme d'adsorption de violet cristal par les matériaux que le tracé suit une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons testé les modèles de Freundlich et Langmuir pour déterminer l'adéquation ou non de nos résultats expérimentaux.

### IV.5.1 Isotherme de Langmuir

La figure 17 représente la modélisation de l'isotherme d'adsorption par le modèle de Langmuir.

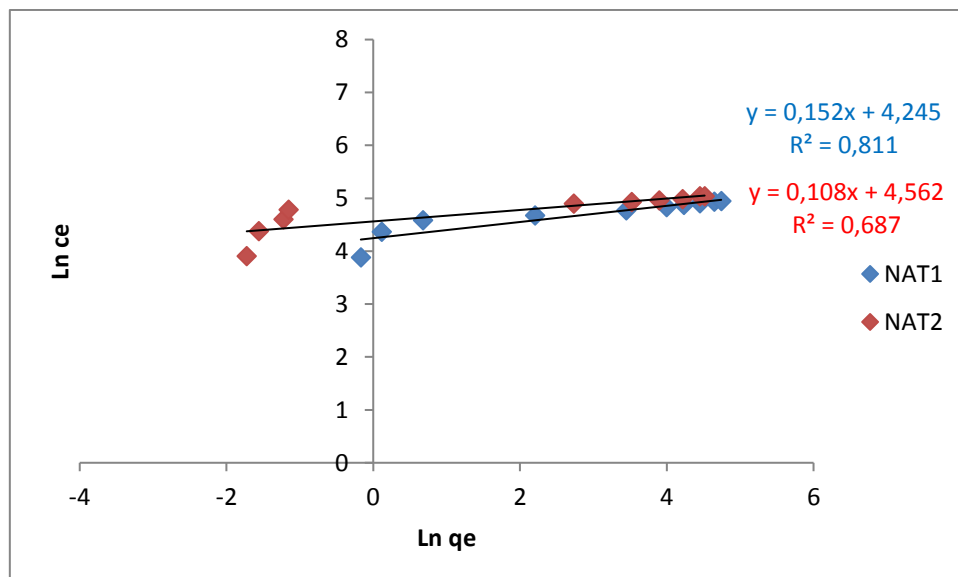
La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir est de :

- 0,9777 pour le matériau NAT1.
- 0,9774 pour le matériau NAT2



**Figure17** : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de violet cristal par NAT1 et NAT2

### IV.5.2 Isotherme de Freundlich



**Figure18** : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de violet cristal par NAT1 et NAT2.

Les observations faites à partir des figures 17 et 18 pour les matériaux, NAT1 et NAT2 révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir. Ce modèle convient mieux pour ce type de sorption. La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Freundlich est moins élevée que celle du modèle de Langmuir.

La valeur du coefficient de détermination pour le modèle de Freundlich est de :

- 0,811 pour le matériau NAT1
- 0,687 pour le matériau NAT2
- **Tableau7** : Les paramètres des isothermes d'adsorption du violet cristal sur **NAT1**, et **NAT2**

Matériaux	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	$Q_{\max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	b (l.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg /g)	1/n	R <sup>2</sup>
<b>NAT1</b>	142,85	0,35	0,997	67,75	0,152	0,811
<b>NAT2</b>	166,66	0,857	0,997	95,77	0,108	0,687

#### IV.6. Etude de l'effet de la température :

Le tracé de la droite  $\ln kd = f(1000/T)$  présentée sur la figure 19 permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  à partir de l'ordonnée ( $\Delta S^\circ/R$ ) et de la pente ( $-\Delta H^\circ /R$ ) respectivement. Les valeurs sont présentées dans le tableau 9.

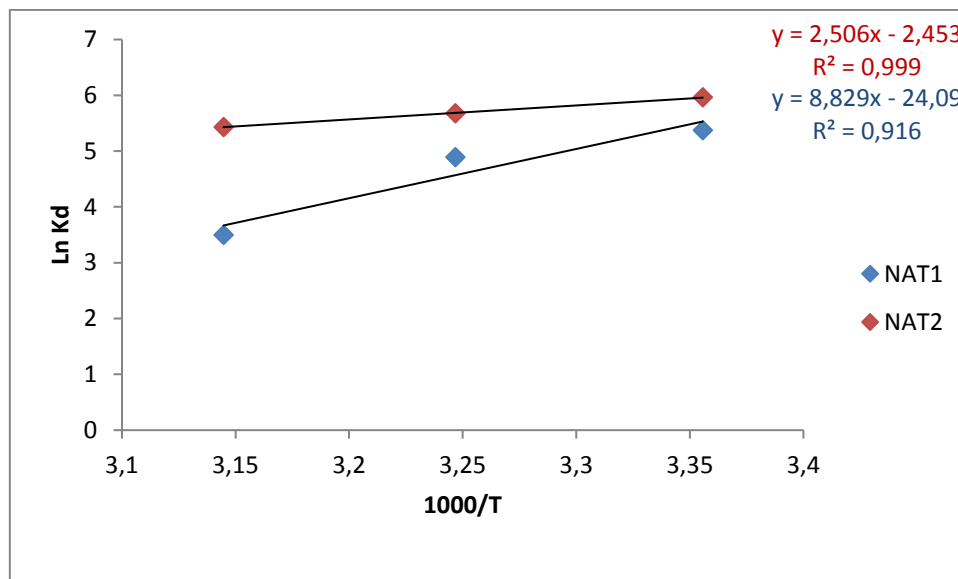


Figure19 : Effet de la température sur l'élimination du violet cristal par **NAT1** et **NAT2**

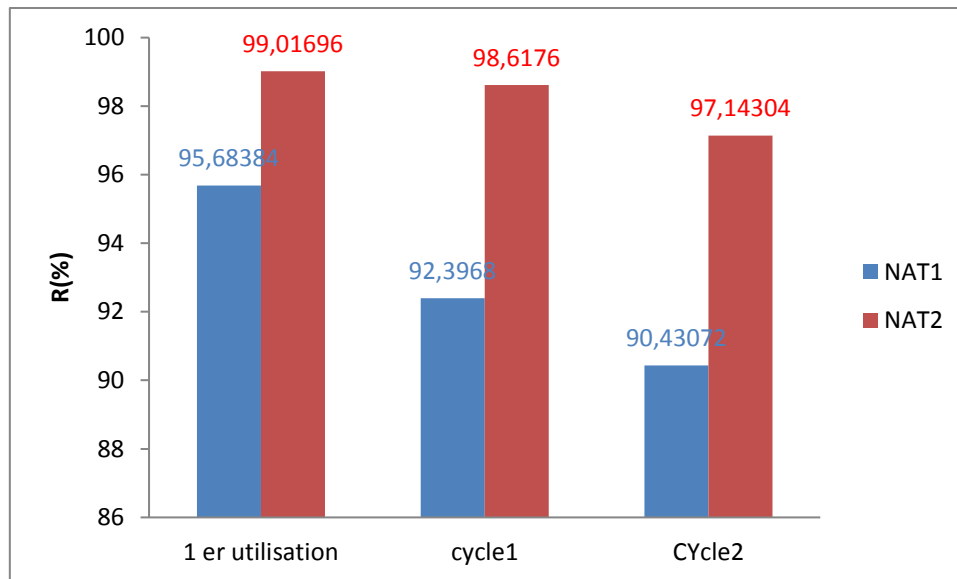
**Tableau8:** Paramètres thermodynamiques de l'élimination du violet cristal sur, NA et NAT2

Matériaux	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )		
			298K	308K	318K
NAT1	-201,35	-73,54	-15,148	-11,704	-9,702
NAT2	-20,38	-20,84	-14,766	-14,562	-14,359

- La valeur négative de  $\Delta G^\circ$  indique que le processus d'élimination est spontané pour les matériaux
- La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  montre que le processus est exothermique.
- La valeur de  $\Delta S^\circ$  peut être utilisée pour décrire le désordre ou l'ordre dans l'interface solide-solution durant le processus d'élimination.
- La quantité adsorbée de violet cristal ( $q_e$ ) diminue avec l'augmentation de la température.
- La valeur de  $\Delta H^\circ$  (<10 KJ/mol) indique que le processus est probablement une Physisorption.

#### IV.7.Régénération et réutilisation des matériaux :

L'efficacité d'adsorption de violet cristal par les matériaux a été examinée pour deux Cycles de régénération (fig. 20).



**Figure20** : Comparaison du pourcentage d'élimination de violet cristal par

les deux matériaux après première utilisation et 2 cycles de régénération.

L'élimination des ions violets cristal par les matériaux a donné un taux maximal égal à 99,01696 et 95,68384% pour le NAT2 et NAT1 respectivement. La régénération de nos matériaux chargés en violet cristal sa réutilisation après une désorption avec une solution saturée d'éthanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination de violet cristal acceptable :

- 98,6176% et 97,14304% pour le matériau NAT2.
- 95,3963 % et 90,43072% pour le matériau NAT1.

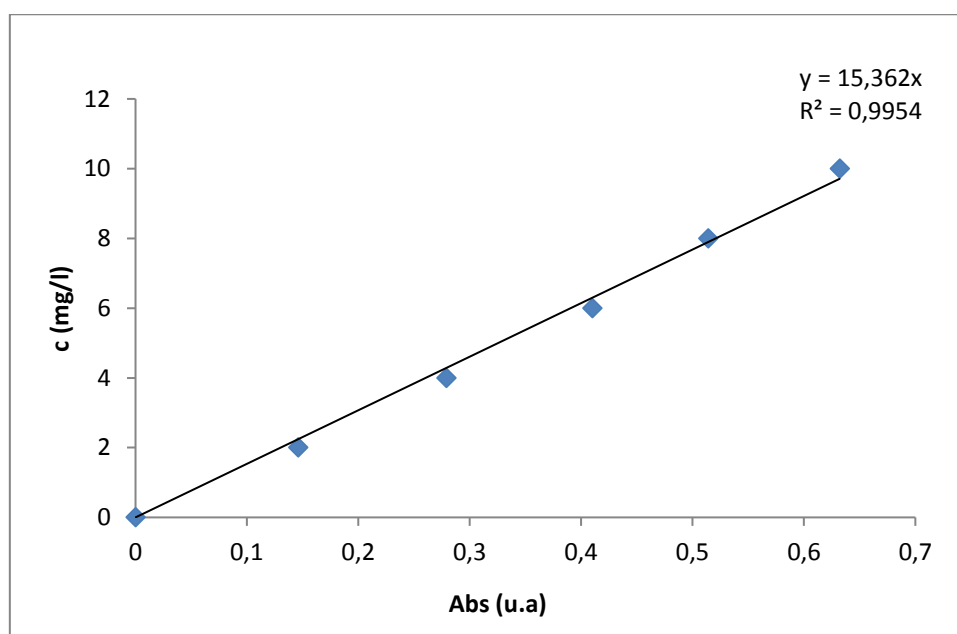
### IV.2.Établissement la courbe d'étalonnage :

Les analyses des solutions de violet cristal sont effectuées par spectrophotomètre d'absorption atomique (HACH DR 2000).La longueur d'onde utilisée pour le violet cristal est de 604 nm, à cette valeur  $\lambda$  (max) nous avons établie la courbe d'étalonnage de violet cristal, dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 10(mg/l).

Ci (mg/l)	0	2	4	6	8	10
Abs (u.a)	0	0,151	0,281	0,413	0,514	0,633

**Tableau5** : Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration Violet cristal est :  $A = 15,36.C$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,995$  ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du violet cristal.



**Figure11** : Coudre d'étalonnage du violet cristal

**Figure 1** : Charbon actif à base de noix de coco.

**Figure 2** : Structure du charbon actif.

**Figure 3** : Charbon actif en poudre.

**Figure 4** : Charbon actif granulé.

**Figure 5** : Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif.

**Figure 6**: Principe du phénomène de l'adsorption.

**Figure 7** : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

**Figure 8** : Classification des isothermes selon Brunauer et al

**Figure 9**: Modèle d'adsorption en monocouche.

**Figure 10**: Les protocoles de préparation des deux matériaux **NAT1** et **NAT2**

**Figure 11** : Coudre d'étalonnage du violet cristal.

**Figure 12**: Effet du pH sur l'élimination de violet cristal par les matériaux NAB, NAT1, NAT2.

**Figure 13**: Cinétique d'élimination du violet cristal par NAB, NAT1, NAT2.

**Figure 14** : Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

**Figure 15**: Représentation graphique du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

**Figure 16** : l'isotherme d'adsorption de violet cristal par les matériaux NAT1, NAT2, NAB.

**Figure 17** : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de violet cristal par les matériaux NAT2, NAT1, NAB.

**Figure 18** : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de violet cristal par NAT2, NAT1, NAB.

**Figure 19** : Effet de la température sur la sorption de cristal par NAT2, NAT1, NAB.

**Figure 20** : Comparaison du pourcentage d'élimination de violet cristal par les deux matériaux après première utilisation et 2 cycles de régénération.

**Tableau1** : Différents adsorbants et leurs usages.

**Tableau 2** : Désignation de maille selon la forme ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm).

**Tableau 3** : Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants.

**Tableau 4** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau5** : Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

**Tableau6** : Paramètres cinétiques d'adsorption du violet cristal sur NAB, NAT1, et NAT2

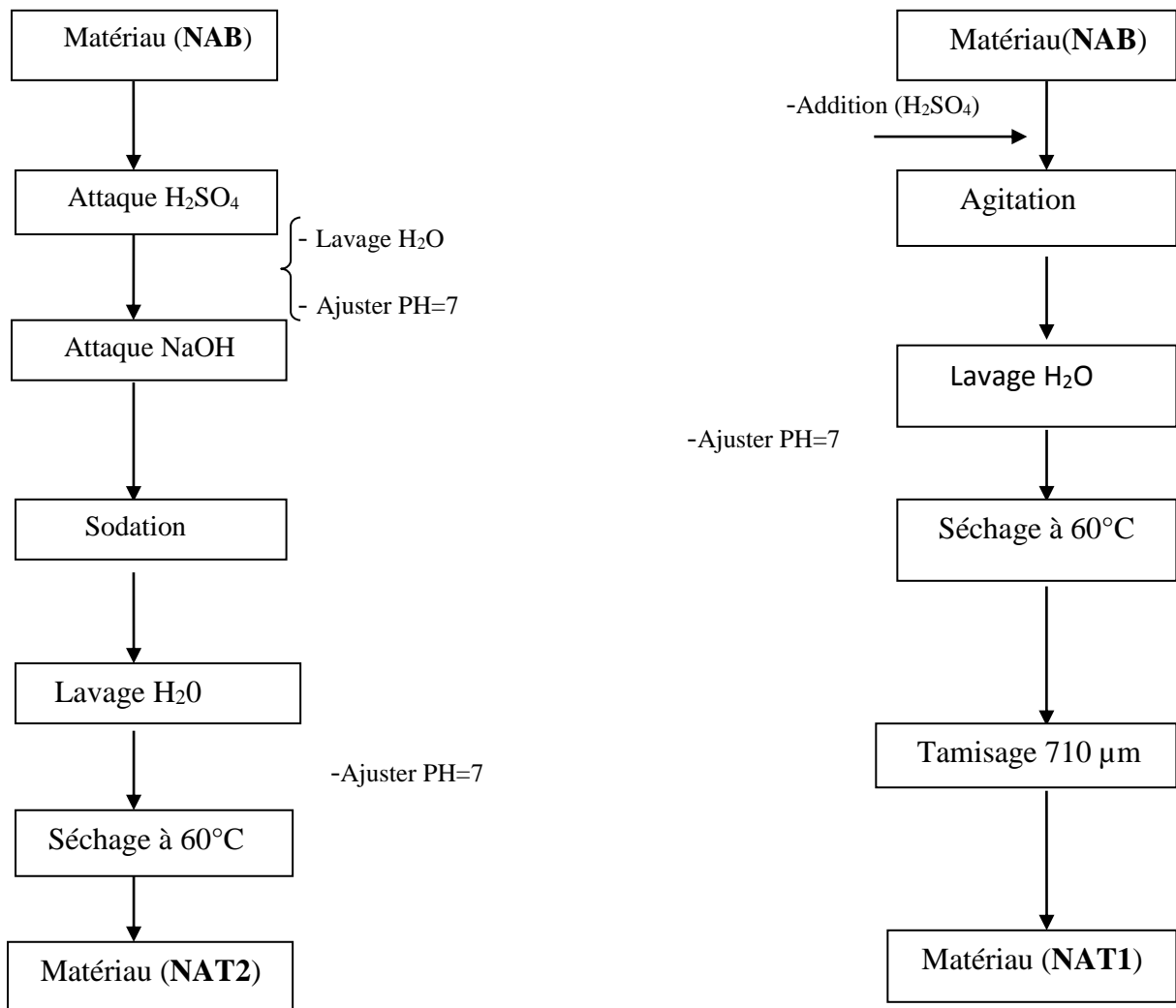
**Tableau7** : Les paramètres des isothermes d'adsorption du violet cristal sur NAB, NAT1, et NAT2 selon le modèle de Freundlich et Langmuir

**Tableau8** : Paramètres thermodynamiques de l'élimination du violet cristal sur NAB, NAT1, et NAT2

**IV.1.Préparation et conditionnement de la biomasse :**

La biomasse utilisée dans ce travail, est un déchet végétale .La biomasse est broyée au moyen d'un broyeur mécanique, et les différentes granulométries sont obtenues au moyen de tamis de diverses ouvertures de mailles (0,5mm).La dernière étapes de préparation est le stockage de notre matériau et noté (NAB).

Notre matériau a subi un traitement chimique en utilisant l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium, les matériaux obtenus sont notés (NAT1) et (NAT2) a partir des deux protocoles suivants :



**Figure10:** Les protocoles de préparation des deux matériaux NAT1 et NAT2

L'adsorption du colorant textile violet cristal sur les matériaux qui sont modifiés NAT1, NAT2 a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Les expériences, menées en réacteur fermé et parfaitement agité, pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage de paramètre influençant le système, tels le pH en colorant. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec de très grands coefficients de régression. La thermodynamique et les isothermes d'adsorption prédisent le passage d'une réaction de surface exothermique spontanée, de type physisorption, avec rétention des molécules de violet cristal sur la surface de l'adsorbant.

Et en fin la régénération est une étape plus importante pour régénère et récupérer les matériaux utilisées dans ce travail

**Mots clés :** violet cristal, matériaux, adsorption, régénération