الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education And Scientific Research
University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering
Ref :……/U.M/F.S.T/2024
رقم :..... / ج .م/ ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Option : GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX

THÈME

Biosorption d'un colorant basique par les roseaux sauvages

Présenté par

1-BETTAHAR Bouchra

2-BOUGHAZI Djouheur

Soutenu le 30 /06 / 2024 devant le jury composé de :

Président :	TERMOUL Mourad	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MEDJDOUB Aicha	MAB	Université de Mostaganem
Encadrante :	ATTOUTI Salima	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadrante	BAGHDAD BENABED Fatma	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier DIEU, notre Créateur, pour nous avoir donné la force d'accomplir ce travail.

Nous adressons un chaleureux remerciement à ***Dr S. ATTOUTI****, notre encadrante, pour son soutien et ses encouragements.*

Nous tenons aussi à adresser nos vifs remerciements à notre co-encadrante, la doctorante ***F. BEGHDAD BENABED****, pour ses encouragements renouvelés, ses remarques pertinentes, ses conseils et sa disponibilité.*

Nous remercions également profondément ***Dr M. TERMOUL*** *Maître de Conférence A à l'université de Mostaganem pour avoir accepté de présider ce jury.*

Nous exprimons nos profonds remerciements à ***Dr A. MEDJDOUB*** *maitre-assistant B à l'université de Mostaganem pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

Nous tenons à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de recherche (SEAMM) pour leur patience, leurs conseils pleins de sens et pour le suivi et l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles qui, de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect et la reconnaissance aussi, c'est tout simplement que je dédie ce mémoire à…

Ma très chère maman *la personne qui m'importe le plus dans ce monde. Elle a toujours été mon modèle et ma source d'inspiration. Ces conseils, sa présence et sa tendresse m'ont été et me seront toujours indispensables. Je lui suis donc éternellement reconnaissante, que Dieu vous protège, la personne la plus douce el la plus précieuse de ma vie.*

Mon très cher papa *qui m'a encouragé, ma source de force pour tenir jusqu'au bout, l'homme qui m'a toujours Soutenu et cru en moi. Sa chaleur paternelle, m'a souvent été d'un grand réconfort. Je souhaitais que tu sois à mes côtés le jour de ma joie et tu voir ce que vous avez accompli avec tes efforts. Que Dieu ait pitié de toi, personne la plus chère de ma vie et te faire parmi les gens du paradis.*

À *Mes frères :* ***B.Mohamed*** *, et* ***B.Yasser*** *et Mes sœurs :* ***B. Lina****, et* ***B.Roumaissa*** *qu'ils m'ont donné et pour leurs précieux encouragements.*

À *mes chers Ami(e)s* ***Bouchra****,* ***Kaouther****,* ***Ghizlane****,* ***Chaimaa*** *,****Nafissa*** *qui m'a aidé à dépasser les obstacles par leur conseils et encouragement.*

À tous mes oncles, mes tantes et mes cousins paternels et maternels des familles « **BOUGHAZI** » et « **FERHAOUI** ».

Avec tout mon amour et ma reconnaissance

BOUGHAZI Djouheur

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect et la reconnaissance aussi, c'est tout simplement que je dédie ce mémoire à…

***Ma très chère maman** la personne qui m'importe le plus dans ce monde. Elle a toujours été mon modèle et ma source d'inspiration. Ces conseils, sa présence et sa tendresse m'ont été et me seront toujours indispensables. Je lui suis donc éternellement reconnaissante, que Dieu vous protège, la personne la plus douce el la plus précieuse de ma vie*

***Mon très cher papa** qui m'a encouragé, ma source de force pour tenir jusqu'au bout, l'homme qui m'a toujours Soutenu et cru en moi. Sa chaleur paternelle, m'a souvent été d'un grand réconfort. Je souhaitais que tu sois à mes côtés le jour de ma joie et tu voir ce que vous avez accompli avec tes efforts. Que Dieu ait pitié de toi, personne la plus chère de ma vie et te faire parmi les gens du paradis.*

***À** Mes frères : **B.Aymen**, et **B.Yasser** et Ma sœur : **B.Roumaissa** qu'ils m'ont donné et pour leurs précieux encouragements.*

***À** mes chers Ami(e)s **Djouheur**, **Kaouther**, **Ghizlane**, **Lina**, Meryam qui m'a aidé à dépasser les obstacles par leur conseils et encouragement.*

À tous mes oncles, mes tantes et mes cousins paternels et maternels des familles « **BETTAHAR** » et « **OUADI** ».

Avec tout mon amour et ma reconnaissance

BETTAHAR Bouchra

ملخص

تشكل الأصباغ الموجودة في مياه الصرف الصحي الناتجة عن صناعة النسيج تهديدًا كبيرًا على الإنسان والبيئة بسبب انخفاض قابليتها للتحلل الحيوي وخطورتها. يركز هذا العمل على دراسة امتزاز مادة سافرانين على النباتات البرية (القصب البري)، والتي تعمل كمادة ماصة متاحة. وقد أظهرت اختبارات الامتزاز تخلصًا ملحوظًا. تم تحليل تأثير المعلمات التجريبية المختلفة: تركيز الصبغة الأولي، زمن التوازن، جرعة المادة الماصة، والرقم الهيدروجيني، من أجل تحقيق الدراسة الحركية والديناميكية الحرارية. تُظهر دراسة متساوي الحرارة أن نموذج لانجمويير يصف بدقة عملية امتزاز سافرانين على المادة الماصة لدينا. تشير الدراسة الحركية إلى أن الامتزاز يتبع نموذج الترتيب الثاني للحركية، وأن الانتشار داخل الجسيمات يتحقق بشكل جيد في دراستنا.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، القصب البري، سافرانين

Abstract

Dyes present in wastewater from the textile industry pose a significant threat to humans and the environment due to their low biodegradability and toxicity. This work focuses on the study of the adsorption of Safranin O on wild plants (Wild reed), which serve as an available adsorbent.

Adsorption tests have shown a remarkable elimination. The influence of various experimental parameters was analyzed: initial dye concentration, equilibrium time, adsorbent dose, and pH, to realize the kinetic and thermodynamic study. The isotherm study shows that the Langmuir model accurately describes the adsorption process of Safranin O on our adsorbent. The kinetic study indicates that the adsorption follows the pseudo-second-order model and the intraparticle diffusion is well realized in our study.

Keywords: Adsorption, Wild reed, Safranin O.

Résumé

Les colorants présents dans les eaux usées de l'industrie textile constituent une menace importante pour l'homme et l'environnement en raison de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité. Ce travail se concentre sur l'étude de l'adsorption de la safranine O sur des plantes sauvages (roseau), qui servent d'adsorbant disponible.

Les tests d'adsorption ont montré une élimination remarquable. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été analysée : concentration initiale de colorant, temps d'équilibre, dose d'adsorbant et pH, afin de réaliser l'étude cinétique et thermodynamique. L'étude isotherme montre que le modèle de Langmuir décrit correctement le processus d'adsorption de la Safranine O sur notre adsorbant. L'étude cinétique indique que l'adsorption suit le modèle du pseudo-second ordre et que la diffusion intra particulaire est bien réalisée dans notre étude.

Mots-clés : Adsorption, roseaux sauvages, Safranine O.

Liste des abréviations

C_0 **:** Concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

C_e **:** Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).

m : Masse du solide absorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

Abs : L'absorbance de la solution.

Taux : Taux d'élimination (%).

pH : Potentiel Hydrogéné.

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

Q_e **(exp) :** Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g).

Q_e **(th) :** Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g).

Q_m **:** Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

Q_t **:** Quantité de soluté adsorbé à l'instant (mg/g).

K_1 **:** Constante de vitesse du premier ordre (min).

K_2 **:** Constante de vitesse du second ordre ($mg.g^{-1}.min^{-1}$).

K_d **:** Constante d'équilibre.

K_f **:** Constante de Freundlich.

K_i **:** Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$).

K_L **:** Constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$).

A, B : Constantes de Temkin ($L.mg^{-1}$).

n : Coefficient de Freundlich.

R : Constante des gaz parfait (8.32 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

R^2 **:** Coefficient de corrélation.

R_L **:** Le facteur de séparation.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

X : Quantité de soluté adsorbée (mg).

ΔH^0**:** Variation de l'enthalpie standard ($J.mol^{-1}$).

ΔG^0 **:** Variation d'énergie libre standard ($J.mol^{-1}$) .

ΔS^0 **:** Variation de l'entropie standard ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Liste des tableaux

Tableau I .1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante 19
Tableau I .2 **:** comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. 21
Tableau II.3 : Propriétés Physiques et Chimiques de la safranine O 32
Tableau II.4 : Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du safranine O. 33
Tableau II.5 : Etude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption de la safranine O par biosorbant. 35
Tableau II.6 : Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption de la safranine O (C_0=30 mg/L et 50 mg/L). 36
Tableau II.7 : Effet du pH sur l'adsorption de la safranine O par biosorbant (C_0 = 30 mg/L / 50 mg/L). 37
Tableau II.8 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O 38
Tableau II.9 : Les paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié 39
Tableau II.10 : Valeurs du facteur de séparation 41
Tableau II.11 : Valeurs des paramètres pour chaque modèle. 42
Tableau II.12 : Résultats de la cinétique d'adsorption. 44

Liste des figures

Figure I .1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. 20
Figure I.2 : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles 25
Figure II.3 : Les roseaux sauvages. 29
Figure II.4 : Les roseaux sauvages 30
Figure II.5 : Détermination de pH_{PCZ} du biosorbant étudié. 31
Figure II.6 : Structure de la safranine O. 32
Figure II.7 : Courbe d'étalonnage de la safranine O. 34
Figure II.8 : Effet du temps sur l'adsorption de la Safranine O. 35
Figure II.9 : Effet de la dose sur l'adsorption de la safranine O. 36
Figure II.10 : l'effet de pH sur l'adsorption de la Safranine O 37
Figure II.11 : l'effet de température sur l'adsorption de la safranine O 38
Figure II.12 : Isotherme d'adsorption de la safranine O selon le modèle de Langmuir. 40
Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de la safranine O selon le modèle de Frendlich. 40
Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de la safranine O selon le modèle de Temkin. 41
Figure II.15 : Représentation graphique du modèle de 1^{er} ordre pour la safranine O 43
Figure II.16 : Représentation graphique du modèle de $2^{ème}$ ordre pour la safranine O 43
Figure II.17 : Modèle de diffusion intra particulaire pour la safranine O 44

Sommaire

Résumé.....6

Liste des abréviations.....7

Introduction générale.....14

Chapitre I Synthèse bibliographique

I.1 Les colorants.....17

I.1.1 Introduction.....17

I.1.2 Généralités sur les colorants.....17

I.1.3 Historique et utilisations des colorants.....17

I.1.4 Définition structure des colorants.....18

I.2 Adsorption.....19

I.2.1 Type d'adsorption.....20

I.2.1.1 Adsorption physique (adsorption physique).....20

I.2.1.2 Adsorption chimique (chimisorption).....20

I.2.2 Cinétique d'adsorption.....21

I.2.2.1 Modèle cinétique.....21

I.2.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....22

I.2.3.1 Modèle de Langmuir.....23

I.2.3.2 Modèle de Freundlich.....24

I.2.3.3 Isotherme de Temkin.....25

I.2.4 Etude des paramètres thermodynamiques.....26

I.2.4.1 Coefficient de distribution.....26

I.2.5 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....26

I.3 Généralités sur l'adsorbant.....27

I.3.1 Introduction.....27

I.3.2 Choix de l'adsorbant.....27

I.3.3 Différent type d'adsorbant 27
I.3.3.1 Charbon actif 27

Chapitre II Partie expérimentale

II.1 Objectif 29
II.2 Plante sauvage 29
II.3 Préparation du biosorbant 30
II.4 Caractérisations du biosorbant 30
II.4.1 Le pH du point de charge zéro (pH_{PCZ}) 30
II.4.2 L'indice d'Iode et l'indice de bleu de méthylène 31
II.5 Application à l'adsorption 31
II.5.1 La Safranine O 31
II.5.2 Application de la safranine O 32
II.5.3 Toxicité de la safranine O 33
II.6 Méthodes d'analyse 33
II.6.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage 33
II.6.1.1 Préparation de la solution mère 33
II.6.1.2 Préparation des solutions filles 33
II.6.1.3 La courbe d'étalonnage du colorant safranine O 33
II.7 Détermination des paramètres d'adsorption 34
II.7.1 Effet du temps sur l'adsorption du Safranine O 34
II.7.2 Effet de la dose de l'adsorption de la Safranine O 35
II.7.3 Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine O 36
II.7.4 Etude l'influence de la température de l'adsorption de la safranine O 37
II.7.5 Isotherme de l'adsorption de la safranine O 39
II.7.5.1 Modèle de Langmuir 40
II.7.5.2 Modèle de Frendlich 40
II.7.5.3 Modèle de Temkin 41

II.7.6 Etude cinétique de l'adsorption du Safranine O 42
II.7.6.1 Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....42
II.7.6.2 Modèle cinétique de second ordre 43
II.7.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire 44
Conclusion générale.....47
Références Bibliographie.....49

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la ressource la plus essentielle sur notre planète, indispensable pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère dépendent de la disponibilité de l'eau [1].

Les colorants sont connus et utilisés depuis la plus haute Antiquité. Les Sumériens, les Grecs, les Romains, les Égyptiens et les Mayas les utilisaient abondamment, notamment comme teintures et produits cosmétiques. L'essor des colorants synthétiques commence en 1856 avec la découverte de la mauvéine, un dérivé de l'aniline, par le jeune chimiste William Henry Perkins. Actuellement, 100 000 types de colorants sont disponibles sur le marché mondial, avec une production annuelle dépassant les 700 000 tonnes [2]. Les colorants représentent la classe de composés organiques ayant les caractéristiques écotoxiques les plus graves. L'industrie textile utilise des colorants de synthèse, souvent toxiques, qui polluent les eaux résiduaires de cette industrie, parfois en quantités importantes [3,4,5]. En effet, il est connu que certains colorants ne se fixent pas complètement, malgré l'utilisation d'agents fixateurs. Les effluents sont donc caractérisés par une forte coloration, de grandes variations de pH, une forte demande chimique en oxygène (DCO) et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [6,7].

Plusieurs techniques ont été employées pour éliminer les effluents contaminés par les colorants, telles que l'échange d'ions, l'extraction liquide-liquide et la filtration membranaire. Parmi ces techniques, l'adsorption est l'une des plus adoptées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. La présente s'inscrit dans cette perspective en valorisant un matériau peu coûteux et disponible en grande quantité, souvent non valorisé : la plante sauvage a été utilisé, sans aucune activation, comme adsorbant pour l'élimination de la safranine O.

Cette étude s’inscrit dans le cadre de la protection de l’environnement, nous avons choisi de valoriser une plante sauvage qui est les roseaux et l’utiliser comme adsorbant pour l’élimination de colorant la Safranine. Le manuscrit comporte deux chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative aux définitions des colorants, la méthode de traitement choisie l’adsorption et les adsorbants.

Le deuxième concerne la description de la procédure expérimentale, Matériel et des méthodes : est consacré à la description du matériels et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude, et Résultats et discussion concerne la présentation des résultats obtenus pour la biosorption du colorant.

Enfin on termine avec une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Les colorants

I.1.1 Introduction

Les colorants ont toujours joué un rôle essentiel dans la vie humaine depuis les temps préhistoriques. Il suffit de regarder autour de nous pour constater l'importance de la couleur dans notre quotidien, et réaliser qu'elle influence nos modes de vie et nos émotions. La couleur améliore généralement notre appréciation de l'environnement qui nous entoure.

I.1.2 Généralités sur les colorants

Effectivement, les colorants synthétiques permettent une production à grande échelle avec des coûts bien inférieurs à ceux des colorants naturels. En outre, ils ouvrent la voie à de nouvelles inventions et couleurs qui ont émergé durant cette révolution industrielle, telles que les teintes fluorescentes au XIXème siècle. L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856 lorsque le chimiste anglais W.H. Perkin, dans sa quête de synthétiser de la quinine artificielle pour traiter la malaria, a réussi à créer le premier colorant synthétique qu'il a nommé "mauve" (aniline, un colorant basique) [8].

La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par an, avec une part majoritaire attribuée aux colorants azoïques, représentant entre 60 et 70 % de cette production [9]. L'introduction des colorants synthétiques a un impact décisif sur les activités de teinture, qu'elles soient domestiques, artisanales ou manufacturières. Ces colorants sont proposés sous différentes formes : solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions, pâtes). Les préparations liquides sont généralement plus faciles à mettre en œuvre, surtout pour les colorants insolubles dans l'eau.

Le marché des colorants textiles représente une part économique significative, car de nombreux produits industriels peuvent être teints, principalement... [10] :

- ✓ Dans les industries du textile, de la fourrure et du cuir (habillement, textiles de décoration).
- ✓ Construction, transports, textiles médicaux, etc.).
- ✓ Dans l'industrie du plastique.
- ✓ Industrie de la construction : peinture, matériaux de construction, céramique, etc.
- ✓ Dans l'industrie de l'imprimerie.
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique et l'industrie cosmétique.

I.1.3 Historique et utilisations des colorants

Les colorants sont omniprésents dans nos vies et ont été utilisés depuis les temps préhistoriques. Ils peuvent être d'origine naturelle, qu'ils soient animaux, végétaux ou extraits de minéraux comme l'ancre et l'hématite. Les colorants ont été employés depuis les premiers

temps de l'humanité et sont essentiels dans de nombreux aspects de notre quotidien, que ce soit pour la peinture, la teinture, la fabrication du papier, la coloration de la peau, des vêtements, et bien d'autres usages encore.

Cependant, l'importance économique des colorants naturels a considérablement diminué. Ils ne sont plus aussi largement utilisés dans des industries clés comme le textile, le cuir et le papier. Ils sont désormais réservés à des traitements spéciaux et ont été en grande partie remplacés par des colorants synthétiques dans ces secteurs.

I.1.4 Définition structure des colorants

Un colorant est une substance (corps) d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment…) afin de lui donner une teinte (coloration) désirée [11]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le domaine visible (400nm à 800nm) [12]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [12]. La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. Les chromophores sont des groupes aromatiques. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes, groupements fortement polaires acides ou basiques (amines, carboxyles, sulfonés et hydroxydes) sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances [13].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Une molécule de colorant est constituée de trois parties, un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant. Le tableau I.1 résume les chromophores et auxochromes habituels [14].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [13] .

Groupes Chromophores	Groupes Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (=c=o)	Amine tertiaire ($-NR_2$)
Vinyle (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro ($-NO_2$)	Alkoxy

I.2 Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se caractérise par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce processus de surface implique l'attachement de molécules de gaz ou de liquide aux surfaces solides des adsorbants, selon divers processus d'intensité variable (figure I.1).

L'entité chimique qui s'adsorbe est généralement appelée "adsorbat", tandis que le solide sur lequel l'adsorbat s'adsorbe est nommé "adsorbant". L'efficacité de l'adsorption d'une substance à la surface d'un solide dépend principalement de ses propriétés texturales et structurales, telles que le nombre et la forme des pores, ainsi que la nature des groupes fonctionnels de surface.

La désorption, en revanche, représente le processus inverse de l'adsorption, où les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [15].

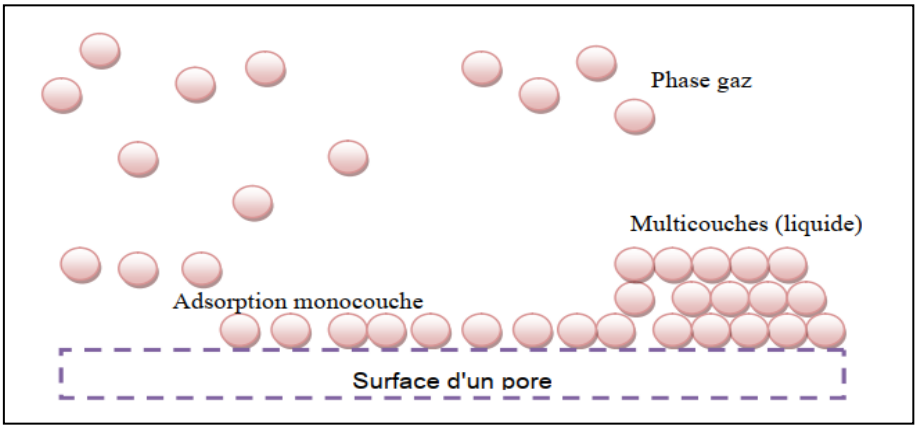

Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption[16].

I.2.1 Type d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption en fonction de la nature de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.2.1.1 Adsorption physique (adsorption physique)

L'adsorption physique se produit lorsque des forces d'interaction physique entre les atomes ou les groupes d'atomes de molécules solides et fluides entraînent l'adsorption. Ce type d'adsorption se produit généralement à basse température. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches, formant ainsi des multicouches. L'interaction entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface solide (adsorbant) est principalement due à des forces électrostatiques telles que les dipôles, les liaisons hydrogène ou les forces de Van der Waals.

L'adsorption physique se caractérise par sa rapidité, sa réversibilité et le fait qu'elle n'entraîne aucun changement dans les molécules adsorbées [17].

I.2.1.2 Adsorption chimique (chimisorption)

Les liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant peuvent être de nature covalente ou ionique. La chimisorption, contrairement à l'adsorption physique, est généralement irréversible et entraîne des changements dans les molécules adsorbées. Contrairement à l'adsorption physique qui peut se produire sur plusieurs couches, la chimisorption se limite à une seule couche. Ce type d'adsorption concerne uniquement les molécules qui sont directement liées au solide. [17].

Tableau I.2 : comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [18].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Liaison chimique	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température.	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à10 Kcal/mole	Supérieur à10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Types de formation	Formation en multicouche en monocouche	Formation en monocouche

I.2.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, qui décrit la variation de la concentration de la solution adsorbée en fonction du temps de contact, revêt une grande importance pratique [19]. Comprendre cette cinétique est essentiel pour optimiser le choix et la mise en œuvre des adsorbants, ainsi que pour appréhender les facteurs qui influent sur l'efficacité de l'adsorption [20].

De nombreux éléments, tels que la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat, et la vitesse d'agitation, impactent le taux d'adsorption d'un soluté dans une solution [21]. Divers modèles ont été proposés dans la littérature pour analyser les mécanismes régissant le processus d'adsorption. Parmi eux, on peut citer le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, et le modèle de diffusion intra-particule [22].

I.2.2.1 Modèle cinétique

I.2.2.1.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Elle est exprimée par l'équation de Lagergren suivante [23] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \qquad (1)$$

Après intégration de 0 à t temps, l'équation devient :

$$\mathbf{Log}\,(Q_e - Q_t) = LogQ_e - k_1 * t \qquad (2)$$

Avec :

- Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.
- Q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.
- t : le temps de contact en minutes .

- K_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre.

I.2.2.1.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle est décrit par une équation de Blanchard suivante [24] :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \qquad (3)$$

Après intégration et la linéarisation, l'équation devient

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \qquad (4)$$

Avec :

- Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- Q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g).
- t: le temps de contact en minutes .
- K_2 : constante de vitesse du second ordre.

I.2.2.1.3 Diffusion intra particulaire

Ce modèle est décrit par une équation de Weber et Morris suivante :

$$Q_t = K_i t^{1/2} + C \qquad (5)$$

Avec :

- Q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.
- t: le temps de contact en minutes .
- C : constante qui fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite.
- K_i : constante de vitesse de diffusion dans les pores Particulaire.

I.2.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Pour améliorer la conception d'un système d'adsorption, différents modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse.

L'isotherme d'adsorption est un outil permettant d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases à l'équilibre et à une température spécifique. Initialement développée pour décrire l'adsorption de gaz sur des matériaux poreux, cette notion a été étendue rapidement à l'adsorption de solutés en phase aqueuse. Une courbe isotherme d'adsorption est présentée par la capacité d'adsorption « Q_e(mg/g) » en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre « Ce (mg/l) » dans la solution [25, 26, 27]. La concentration absorbée par :

$$\boldsymbol{Q_e} = \left[\frac{(C_i - C_e)}{m * 1000}\right] * V \qquad (6)$$

- m : masse du solide (adsorbant),exprimé en (g).
- C_i : concentration initiale du soluté exprimé en (mg/L).
- C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)
- V : volume de la solution.

Voici un rappel des principaux modèles couramment employés :

I.2.3.1 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour interpréter les données d'adsorption de divers composés en solution aqueuse. Il représente un modèle d'adsorption monocouche très simple, prenant en compte une seule espèce provenant de la solution adsorbée sur un seul adsorbant, composé de plusieurs sites d'adsorption. L'isotherme de Langmuir est généralement exprimée par :

$$\mathbf{Q_e} = \frac{\mathbf{Q_{max} b C_e}}{\mathbf{1 + b C_e}} \qquad (7)$$

Avec :

- C_e: Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).
- Q_e : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption du solide. (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.
- b : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. (L/mg).

La linéarisation de l'équation 8 du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\boldsymbol{C_e}}{\boldsymbol{Q_e}} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Q_{max} b}} + \frac{\boldsymbol{C_e}}{\boldsymbol{Q_{max}}} \qquad (8)$$

Le tracé de la courbe $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$ qui est une droite de pente $1/Q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(b.Q_{max})$, permet de déterminer les valeurs de la constante de Langmuir b et la capacité d'adsorption Q_{max} .

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en terme d'une constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre R_L ou paramètre adimensionnel de Hall qui a été défini par équation :

$$\boldsymbol{R_L = \frac{1}{1+bC_i}} \qquad (9)$$

Où :

- b: est la constante isotherme de Langmuir .
- C_i : est la concentration initiale du soluté (mg/L).

- Si R_L>1 indique que la forme de l'isotherme est défavorable.
- Si R_L= 1indique que la forme de l'isotherme est linéaire (R_L= 1).
- Si (0 < R_L< 1) indique que la forme de l'isotherme est favorable.
- Si R_L = 0 indique que la forme de l'isotherme est irréversible.

I.2.3.2 Modèle de Freundlich

Freundlich a formulé une isotherme particulièrement performante qui trouve une application réussie dans l'adsorption des gaz [28]. Ce modèle permet d'évaluer la diversité de la surface de l'adsorbant et est principalement employé pour l'adsorption de poudres multicouches en solutions diluées. Ce type d'isotherme est observé lorsque l'adsorbant présente un volume significatif de macropores ou de mesopores [29]. Elle est généralement exprimée par :

$$\boldsymbol{Q_e = K_F \times C_e^{\,1/n}} \qquad (10)$$

- C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).
- Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).
- K_F et n : constantes de Freundlich dépendant de la température, K_F représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.
- $\frac{1}{n}$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de sa linéarité de l'isotherme. La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour $\boldsymbol{\frac{1}{n}}$ < 1, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption. La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivante :

$$\boldsymbol{logQ_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_F} \qquad (11)$$

Le tracé de la courbe $logQ_e = flogC_e$ est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine k_F , permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich.

Les valeurs de n > 1 indiquent une adsorption favorable, les valeurs de n < 1 révèlent une faible adsorption.

I.2.3.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin repose sur l'hypothèse selon laquelle la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire, contrairement à l'approche logarithmique utilisée dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin est généralement exprimée par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{qe = \left(\frac{R_T}{b_T}\right) \times \ln(A_T C_e)} \qquad (12)$$

Avec :

- b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,
- R : constante de gaz universel (8,314 K J/ mol),
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L)
- T : la température absolue.

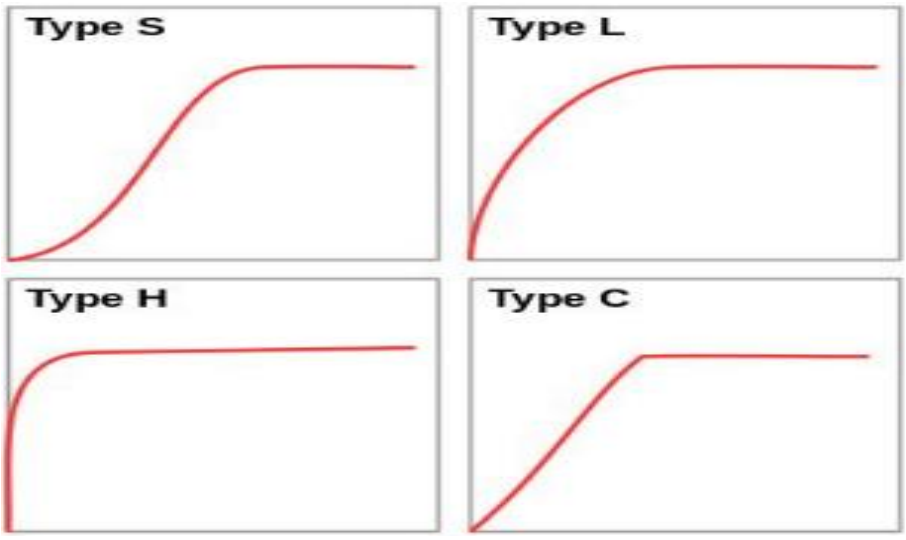

Figure I.2 : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles [30] .

I.2.4 Etude des paramètres thermodynamiques

I.2.4.1 Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution $\boldsymbol{K_d}$ est défini comme le rapport entre la quantité de soluté adsorbé par gramme de solide et la concentration de soluté restant en solution. Il représente l'affinité du soluté pour l'adsorbant, exprimé par la formule suivante :

$$\mathbf{K_d} = \frac{\mathbf{Q_e}}{\mathbf{C_e}} \qquad (13)$$

- Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).
- C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).

Les paramètres thermodynamiques qui montrent l'impact de la température sont calculés en fonction de leurs relations avec le coefficient de distribution $\mathbf{K_d}$ [31, 32].

La relation thermodynamique : $\mathbf{\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0}$ associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van'tHoff.

$$\mathbf{\Delta G^0 = -RTLnK_d} \qquad (14)$$

Cela nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation

$$\mathbf{LnK_d} = \frac{\mathbf{\Delta S^0}}{\mathbf{R}} - \frac{\mathbf{\Delta H^0}}{\mathbf{RT}} \qquad (15)$$

R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin (K) et $\mathbf{K_d}$ est le coefficient de distribution.

Le tracé des droites $LnKd = f(1/T)$ ou $LnKd = f(1000/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée et de la pente.

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

I.2.5 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption est influencée par divers facteurs, parmi lesquels figurent [33] :

- ✓ Les propriétés de l'adsorbant : polarité, volume des pores, surface spécifique, et groupes fonctionnels en surface.
- ✓ Les propriétés de l'adsorbat : polarité, solubilité, et masse moléculaire.
- ✓ Les conditions physico-chimiques environnementales : température et pH.

I.3 Généralités sur l'adsorbant

I.3.1 Introduction

La nature de l'adsorption est influencée non seulement par la nature chimique des deux phases impliquées, mais également par la structure de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce deuxième paramètre, il est essentiel d'élargir le concept de surface pour inclure toute la surface externe géométrique, y compris la surface interne constituée de pores, de cavités ou de capillarités qui permettent l'accès des molécules gazeuses, notamment pour un solide poreux.
Lorsque les adsorbants présentent une porosité significative, l'interface n'est pas plane. Il est crucial de noter que la porosité correspond au volume des pores (interstices ou cavités) en comparaison avec le volume total du grain de l'adsorbant. On peut distinguer les solides en fonction de la nature de leurs pores, les classant comme macroporeux, mésoporeux ou microporeux [34].

I.3.2 Choix de l'adsorbant

La séparation entre le solvant et les solutés nécessite un adsorbant dont l'affinité d'adsorption est moindre que celle du soluté. Choisir l'adsorbant peut parfois être complexe, voire impossible. C'est pourquoi il est crucial que l'adsorbant présente certaines caractéristiques telles que :

- ✓ Une surface spécifique suffisamment étendue.
- ✓ Une capacité d'adsorption élevée.
- ✓ Une disponibilité et un coût abordables.
- ✓ Une possibilité de régénération.

I.3.3 Différent type d'adsorbant

Il existe cinq principales catégories d'adsorbants identifiées : les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les alumines activées et les gels de silice.

I.3.3.1 Charbon actif

Les charbons actifs sont principalement constitués d'un matériau carboné amorphe, caractérisé par une porosité très élevée. Leur capacité d'adsorption est déterminée par le volume de leurs pores et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, présents en surface. Ces charbons sont fabriqués à partir de différentes sources de carbone, qu'ils soient végétaux, animaux ou minéraux. Ces matériaux sont soumis à des températures élevées puis activés [34].

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Objectif

L'objectif de cette étude consiste en la préparation d'un adsorbant à partir de plante sauvage afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile L'étude porte sur l'adsorption du colorant Safranine O par le biosorbant préparé.

II.2 Plante sauvage

Cette plante est largement répandue à travers le monde, se trouvant généralement dans des sols frais et humides le long des rivières, des lacs et des étangs. Elle prospère dans les sols vaseux et tolère la stagnation d'eau, mais elle est sensible au sel.

Il s'agit d'une plante vivace avec des tiges dressées, mesurant entre 1,5 et 3 mètres de hauteur et 10 mm de diamètre, facilement cassantes. Ses feuilles sont allongées, larges de 1 à 3 cm, d'un vert glauque. Les inflorescences se regroupent en haut des tiges sous forme de panicules d'épillets brun violacé. Cette plante se propage grâce à de nombreux rejets provenant de ses tiges souterraines traçantes.

Les inflorescences étaient traditionnellement utilisées pour confectionner de petits balais. Cette plante peut également être utilisée pour stabiliser les zones sujettes à l'érosion, bien qu'elle soit considérée comme envahissante dans certaines régions [35].

Figure II.3 : Les roseaux sauvages [36].

II.3 Préparation du biosorbant

Les roseaux récoltés près de la rivière oued chlef à Mostaganem, sont lavée à l'eau distillée puis séchés à 60°C pendent une nuit. Ensuite, ils sont broyés dans un broyeur à boulets de type croschop viersen a une vitesse de 90 tours par minute pendant une durée suffisante pour réduire la taille des grains. Les particules obtenues sont ensuite tamisées pour atteindre un diamètre compris entre 0.5 et 1 mm [35].

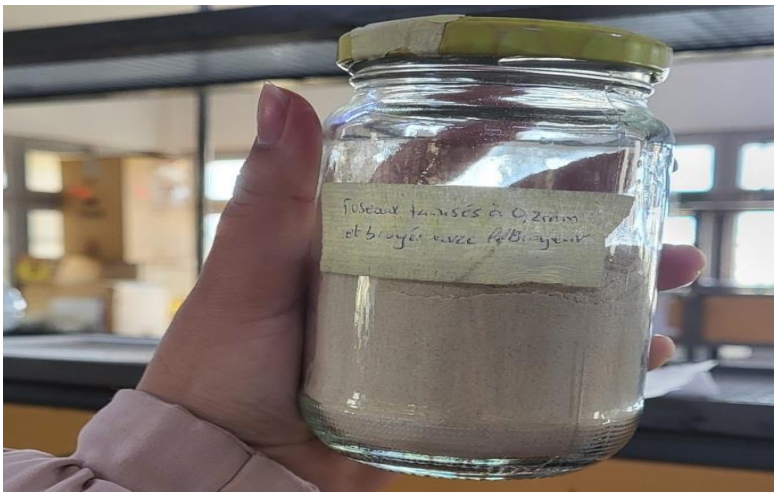

Figure II.4 : Les roseaux sauvages

II.4 Caractérisations du biosorbant

II.4.1 Le pH du point de charge zéro (pH_{PCZ})

L'adsorption des solutés dépend fortement du pH de la solution et du pH du point de charge zéro pH_{pcz} d'adsorbant utilisé.

D'après la figure 5, le pH_{PCZ} obtenu est de 6,23. À pH_{pcz}, il y a une répulsion entre la surface de l'adsorbant et de la safranine O. A pH< pH_{PCZ} la surface de notre biosorbant est chargé positivement, indiquant une diminution de l'adsorption de colorant. En revanche, à un pH > pH_{PZC}, l'attraction entre la surface de l'adsorbant chargée négativement et le colorant cationique est forte, améliorant ainsi leur capacité d'adsorption [37].

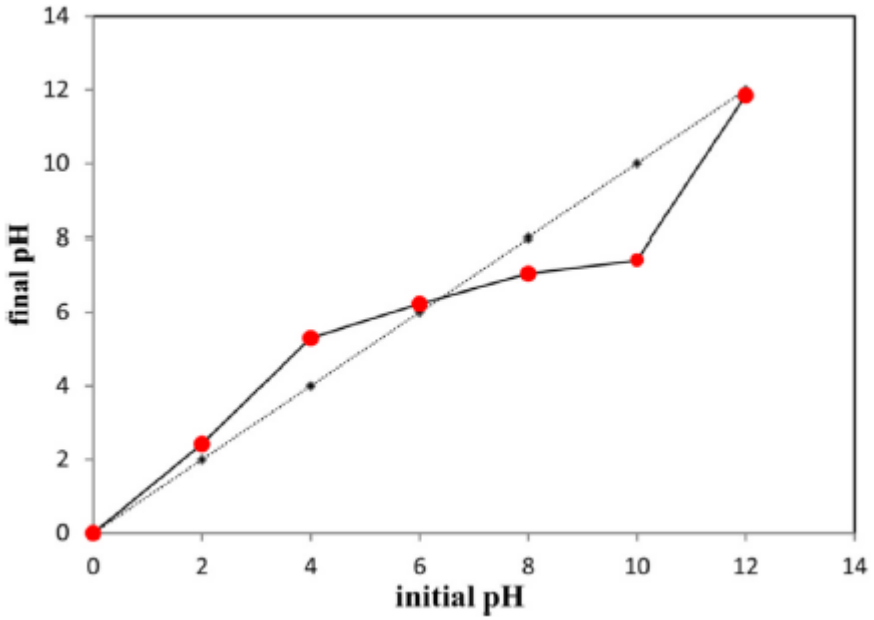

Figure II.5 : Détermination de pH_{PCZ} du biosorbant étudié [37].

II.4.2 L'indice d'Iode et l'indice de bleu de méthylène

L'analyse de l'indice d'iode et de l'indice du bleu de méthylène du biosorbant a révélé des valeurs de 269,0 mg/g et 243,6 mg/g respectivement. Le résultat de l'indice d'iode indique une faible microporosité de surface hétérogène, ce qui peut être attribué à la présence de matières volatiles et d'impuretés. La valeur d'indice de bleu de méthylène indique une bonne méso porosité de notre Biosorbant. Ces valeurs peuvent être améliorées par des processus d'activation chimique ou physique ; des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [37].

II.5 Application à l'adsorption

On a effectué une étude d'adsorption de la safranine O sur biosorbant (les roseaux). On a réalisé ces expériences dans le laboratoire de recherche Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM).

II.5.1 La Safranine O

La safranine O est la molécule étudiée, est un colorant organique de couleur rouge foncé appartenant à la famille des colorants azoïques et basiques. Il est également connu sous les noms de "Rouge de Safran", "Phénosafranine" ou "Benzosafranine" [38]. Sa structure est représentée dans la Figure II.6, et ses propriétés physiques et chimiques sont détaillées dans le Tableau II.3 .

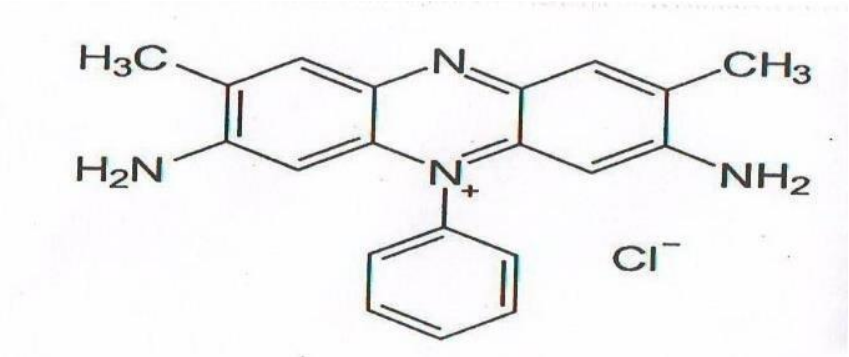

Figure II.6 : Structure de la safranine O [39].

Tableau II.3 : Propriétés Physiques et Chimiques de la safranine O .

Propriétés	**La safranine O**
Formule brute	$C_{20}\ H_{19}\ N_4$ Cl
Masse molaire	350,85 g / mol
Etat physique	Solide
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'éthanol	3,4%
Solubilité dans l'eau	5.45% - 50g/L a 20°C
Absorbance maximale	520 nm

II.5.2 Application de la safranine O

La safranine O est un colorant largement utilisé dans divers secteurs industriels, notamment dans l'industrie alimentaire pour donner une teinte rouge à des produits comme les bonbons, les viandes et les sauces. On le retrouve également dans les cosmétiques, les encres, les peintures et les produits pharmaceutiques pour ses propriétés colorantes. Par le passé, le safranine a également été utilisé à des fins médicales pour la coloration des tissus biologiques, facilitant ainsi leur visualisation et leur observation au microscope [38].

II.5.3 Toxicité de la safranine O

La Safranine O peut être toxique et irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Il est donc crucial de manipuler cette substance avec précaution et de suivre les protocoles de sécurité appropriés lors de son utilisation [38].

II.6 Méthodes d'analyse

II.6.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'expérience implique de commencer par préparer une solution mère de concentration spécifique. Ensuite, par dilution successive, nous préparons une série de solutions de concentrations spécifiques.

II.6.1.1 Préparation de la solution mère

En dissolvant 0,5 mg de la safranine O dans de l'eau distillée dans une fiole de 500 mL, on obtient une solution mère à une concentration de 1000 mg/L.

II.6.1.2 Préparation des solutions filles

Des échantillons étalent avec des concentrations variant de 1 à 6 mg/L ont été préparés à partir de la solution mère.

II.6.1.3 La courbe d'étalonnage du colorant safranine O

Un spectrophotomètre a été utilisé pour analyser chaque échantillon étalon dans la plage visible à une longueur d'onde de 520 nm. La longueur d'onde de 520 nm a été calculée en utilisant le balayage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.4 et graphiquement illustrés dans la figure II.7.

Tableau II.4 : Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du safranine O.

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Abs	0	0,08	0,18	0,28	0,33	0,41	0,53	0,63	0,74	0,85	0,94	1,01	1,14

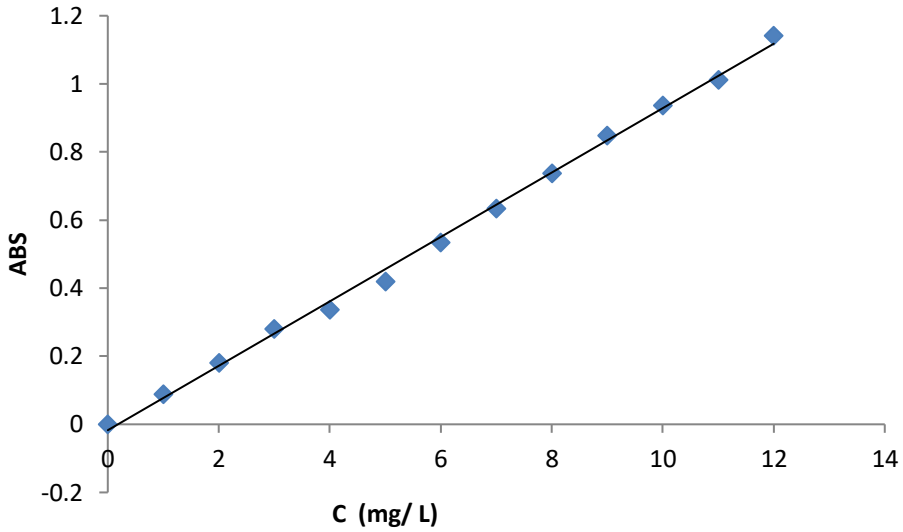

Figure II.7 : Courbe d'étalonnage de la safranine O.

La courbe est droite, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,99, ce qui indique un ajustement linéaire satisfaisant. Selon l'équation de la droite, l'absorbance A est liée à la concentration du colorant Safranine O par la formule A = 0,0918 * C. Ainsi, le calcul de la concentration d'une solution inconnue du colorant Safranine O sera effectué en utilisant cette équation.

II.7 Détermination des paramètres d'adsorption

II.7.1 Effet du temps sur l'adsorption du Safranine O

Dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons préparé deux solutions du safranine O à des concentrations arbitraires de 30 mg/L et 50 mg/L, puis suivi la procédure suivante :

Dans une série de béchers, nous avons ajouté successivement 0,1 g de biosorbant et 25 mL de la solution préparée. Le mélange a été agité pendant des durées d'agitation allant de 15 à 120 minutes, puis centrifugé et analysé.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5 et représentés graphiquement sur la figure II.8 .

Tableau II.5 : Etude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption de la safranine O par biosorbant.

C_0(mg/L)	t (min)	15	30	45	60	90	120
30	**Taux d'élimination (%)**	90,94	91,96	93,95	94,35	94,35	94,71
50	**Taux d'élimination (%)**	88,20	89,87	93,17	94,07	93,96	94,22

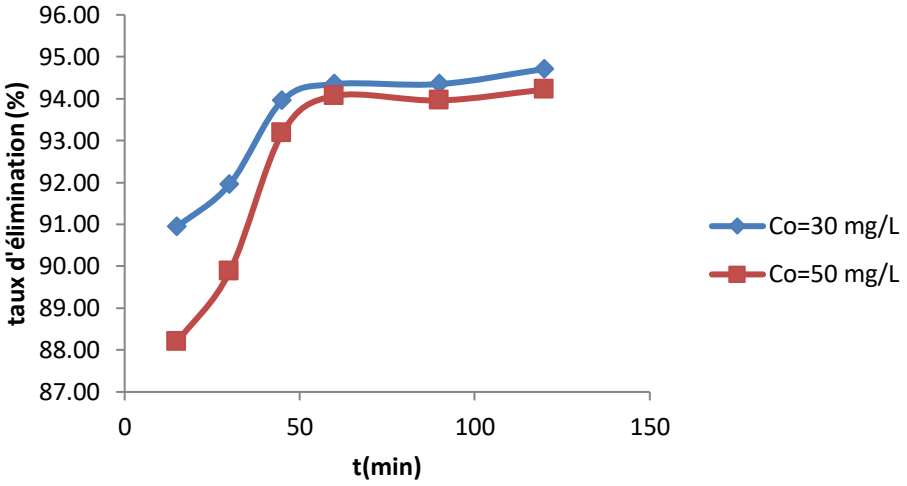

Figure II.8 : Effet du temps sur l'adsorption de la Safranine O.

L'influence du temps d'équilibre est un facteur important pour déterminer le temps de contact pendant lequel le meilleur colorant la safranine O est éliminé. Une série d'études ont été réalisées pour étudier le pourcentage d'élimination du colorant en fonction du temps à différente concentration (30, 50 mg/L). Le pourcentage d'élimination du colorant augmente progressivement avec le temps jusqu'à 60 min, puis à commencer à se stabiliser lentement, ce qui indique que ces systèmes ont atteint un état d'équilibre de 60 à 120 min . Nous avons fixé la durée de contacte à 90 min pour d'autres expériences à matérialiser pour la safranine O.

II.7.2 Effet de la dose de l'adsorption de la Safranine O

On ajoute dans une série de béchers des quantités croissantes de notre biosorbant, soit 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g, respectivement. à chaque bécher, on ajoute 25 mL de la solution du polluant dont la concentration est de 30 mg/L et 50 mg/L . L'ensemble est ensuite agité pendant une période de 90 min puis centrifugé et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre.

Les résultats de ces mesures sont récapitulés dans le tableau II.6 et représentés graphiquement dans la figure II.9.

Tableau II.6 : Effet de la dose du biosorbant sur l'adsorption de la safranine O (C_0 =30 mg/L et 50 mg/L).

C_0(mg/L)	La dose (g/L)	2	4	8	12	16
50	**Taux d'élimination (%)**	88,62	93,84	95,80	93,44	95,22
30	**Taux d'élimination (%)**	79,46	94,04	96,22	96,76	96,07

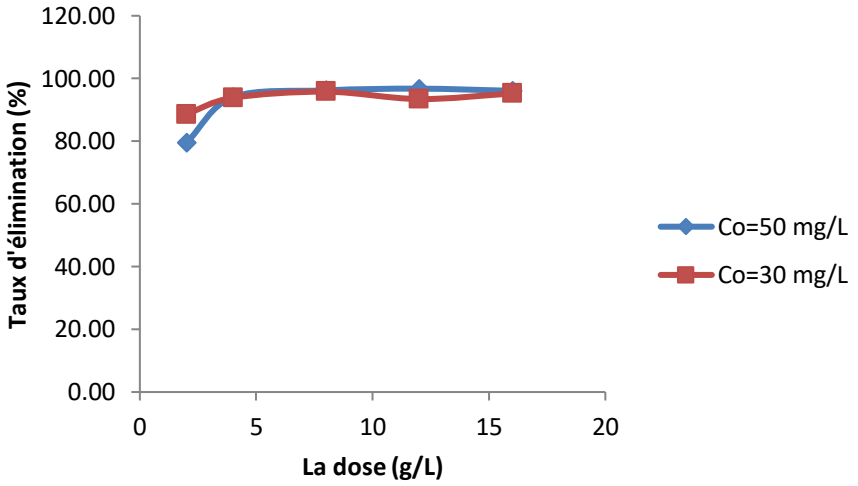

Figure II.9 : Effet de la dose sur l'adsorption de la safranine O.

L'adsorption de colorant sur biosorbant avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 16 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions. La figures 9 montrent que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée.

La dose nécessaire pour l'adsorption de la safranine O sur le biosorbant est 8 g/L qui correspond à une masse de 0,2 g de biosorbant.

II.7.3 Effet du pH sur l'adsorption de la Safranine O

On ne saurait trop insister sur l'importance du pH dans le phénomène d'adsorption, en particulier dans l'adsorption des colorants. Le pH est un paramètre essentiel pour contrôler le processus d'adsorption, car il a un impact direct sur la quantité adsorbée. Il peut modifier la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, nous avons mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0.2 g de biosorbant avec 25 mL de

solutions à différents pH. Les valeurs de pH de ces solutions varient entre 4 et 10. L'ajustement du pH a été réalisé en utilisant de l'acide chlorhydrique pour les pH acides et de l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques.

Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau II.7 et sont présentés graphiquement dans la figure II.10.

Tableau II.7 : Effet du pH sur l'adsorption de la safranine O par biosorbant (C_0 = 30 mg/L / 50 mg/L).

C_0(mg/L)	pH	4	6	7,12	8	10
30	**Taux d'élimination (%)**	94,35	95,36	95,80	95,00	95,65
50	**Taux d'élimination (%)**	95,35	94,48	96,22	95,17	95,22

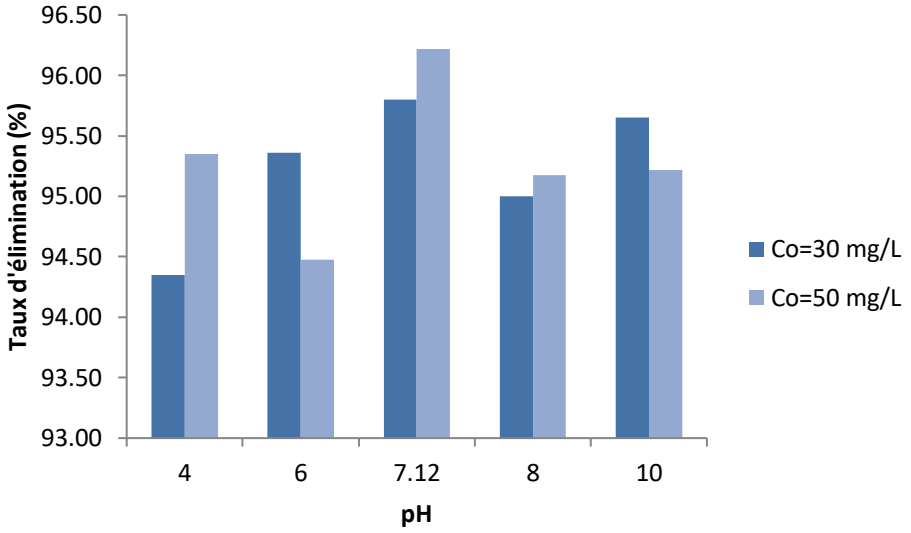

Figure II.10 : l'effet de pH sur l'adsorption de la Safranine O .

En examinant la figure 9, il est évident que les capacités optimales sont généralement obtenues à des valeurs de pH neutre, avec un maximum de capacité d'adsorption atteint à un pH égale à 7,12.

II.7.4 Etude l'influence de la température de l'adsorption de la safranine O

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par biosorbant, des flacons contenant 25 mL de solutions de la safranine O de concentrations et de pH connus ont été préparés. À chaque flacon, nous avons ajouté 0,2 g de biosorbant. Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de régler la température à 25, 30, 35 et 40 °C respectivement. Pendant une période de 90 min, les échantillons ont été

agités, puis centrifugés et analysés.

Les résultats de ces mesures sont répertoriés dans le tableau II.8 et sont représentés graphiquement sur la figure II.11.

Tableau II.8 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption de la Safranine O .

Température (K)		298	303	308	313
1/T		0,003	0,003	0,003	0,003
30mg/L	**Ce (mg/L)**	1,02	1,16	1,33	1,52
	Taux (%)	28,36	24,79	21,43	18,71
	Ln(kd)	3,34	3,21	3,06	2,92
50mg/L	**Ce (mg/L)**	1,64	1,79	1,89	2,05
	Taux (%)	29,46	26,87	25,43	23,33
	LnK_d	3,38	3,29	3,23	3,15

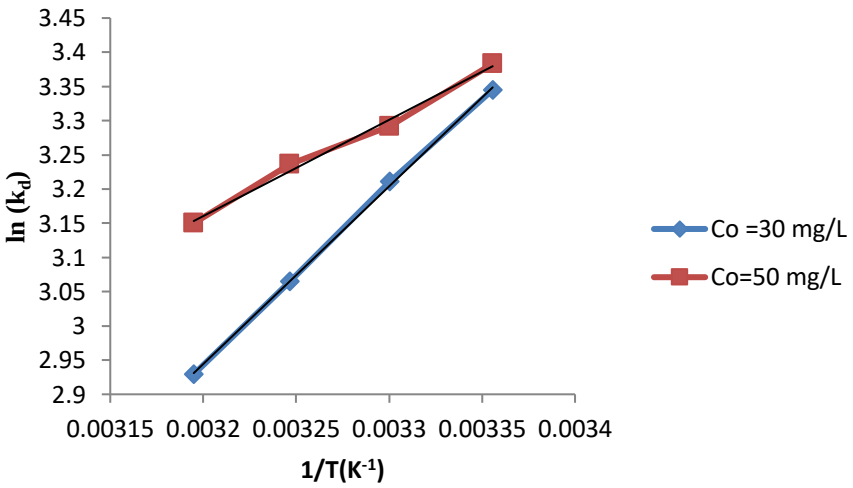

Figure II.11 : l'effet de température sur l'adsorption de la safranine O

.

Les tracés du ln (K_d) en fonction de 1/T présentés dans la figure II.11 donne des droites de pente ΔH /R, et une ordonné à l'origine ΔS /R. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : Les paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié .

	ΔG^0 (KJ/mol)				ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (KJ /K°mol)
	298 K	**303 K**	**308 K**	**313 K**		
C_0=30 mg/L	-8 ,28	-8,08	-7,84	-7,62	21,59	44,62
C_0=50 mg/L	-8,38	-8,29	-8,28	-8,19	11,62	11,16

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs pour la Safranine O indique la spontanéité du processus d'adsorption. L'augmentation de l'adsorption des colorants avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique ΔH>0 .

Les valeurs de l'entropie obtenue est positive, indiquant une augmentation en raison de l'adsorption. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat avant que l'adsorption se produise, les ions des colorants près de la surface des adsorbants sont dans un état plus ordonné.

II.7.5 Isotherme de l'adsorption de la safranine O

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,2 g de biosorbant avec 25 mL de la safranine O de concentration initiale C_0 allant de 10 à 60 (mg /L), le mélange est agité pendant un temps de contact de 90 min, puis centrifugé et analysé.

Les résultats de ces mesures sont répertoriés dans le tableau II.10 , II.11 et sont représentés graphiquement sur la figure II.12 ,II.13 ,II.14 .

II.7.5.1 Modèle de Langmuir

L'étude a porté sur la variation de $^{C_e}/_{Q_e}$ en fonction de C_e. Nos résultats sont représentés sur la figure suivante :

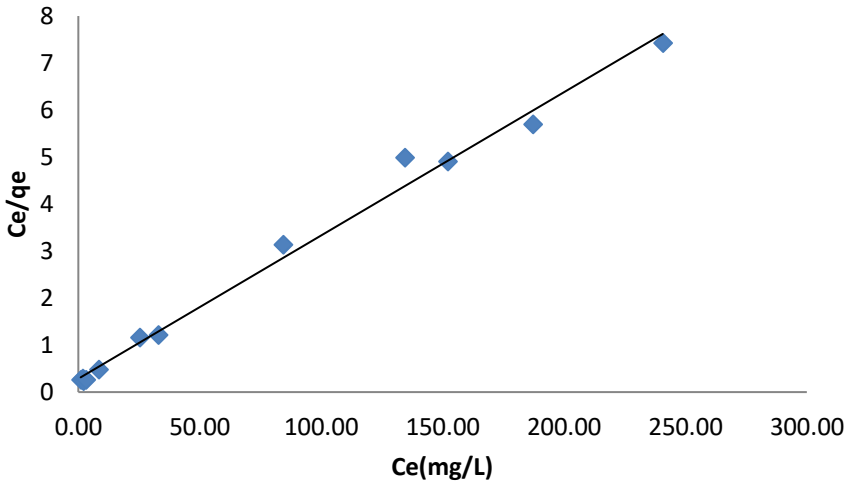

Figure II.12 : Isotherme d'adsorption de la safranine O selon le modèle de Langmuir.

II.7.5.2 Modèle de Frendlich

L'étude a porté sur la variation de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$. Nos résultats sont représentés sur la figure suivante :

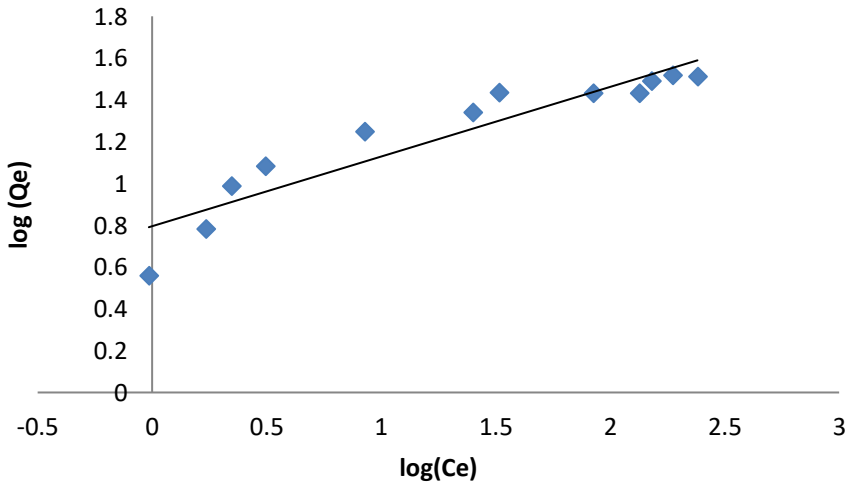

Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de la safranine O selon le modèle de Frendlich.

II.7.5.3 Modèle de Temkin

L'étude a porté sur la variation de Q_e en fonction de $\ln(C_e)$. Nos résultats sont représentés sur la figure suivante :

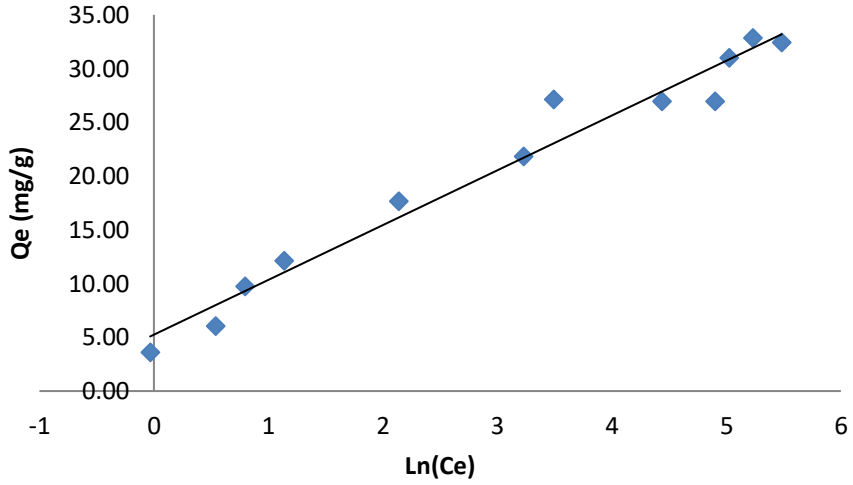

Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de la safranine O selon le modèle de Temkin.

Tableau II.10 : Valeurs du facteur de séparation .

C_0 (mg/l)	30	50	80	100	150	200	250	300	350	400	450	500
R_L	0,25	0,16	0,11	0,09	0,06	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02

Tableau II.11 : Valeurs des paramètres pour chaque modèle.

Modèles	Paramètres	La safranine
Langmuir	Q_m(mg/g)	32,78
	K_1	0,10
	R^2	0,99
Freundlich	K_f	2,22
	n	3,003
	1/n	0,33
	R^2	0,87
Temkin	A	2,79
	B	5,09
	R^2	0,96

L'adsorption de la safranine O par le biosorbant suit parfaitement le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation 0.999 et peut également être utilisé le modèle de Temkin avec un coefficient de corrélation 0.967 par contre le modèle de Frendlich avec un coefficient de corrélation 0,871 sont inappropriés.

Les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et l ce qui indique que l'adsorption des colorants par l'adsorbant est favorable.

II.7.6 Etude cinétique de l'adsorption du Safranine O

Trois modèles de la cinétique ont été appliqués pour l'adsorption de la safranine O, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-articulaire. Les résultats obtenus répertoriés graphiquement sur les figures II.16, II.17, II.18.

II.7.6.1 Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

L'étude a porté sur la variation de log $(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t. Nos résultats sont représentés sur la figure suivante :

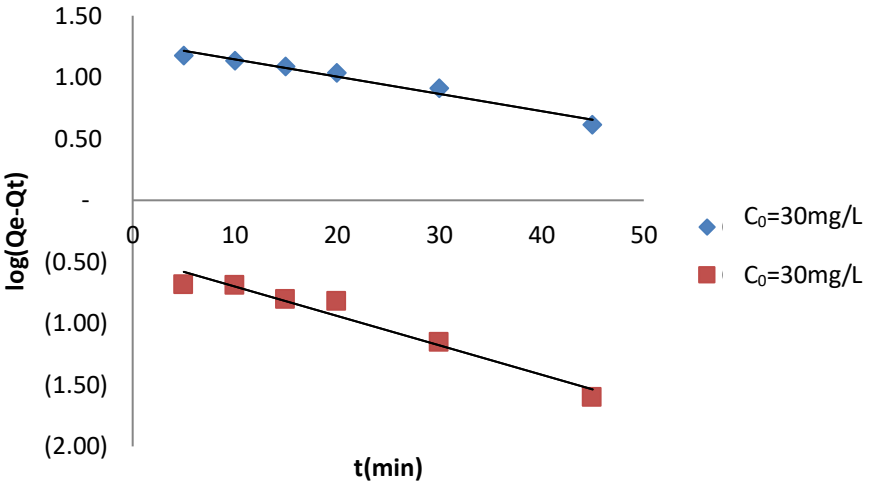

Figure II.15 : Représentation graphique du modèle de 1er ordre pour la safranine O

.

II.7.6.2 Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de t/Qt en fonction du temps t. L'ensemble des courbes obtenues sont des droites :

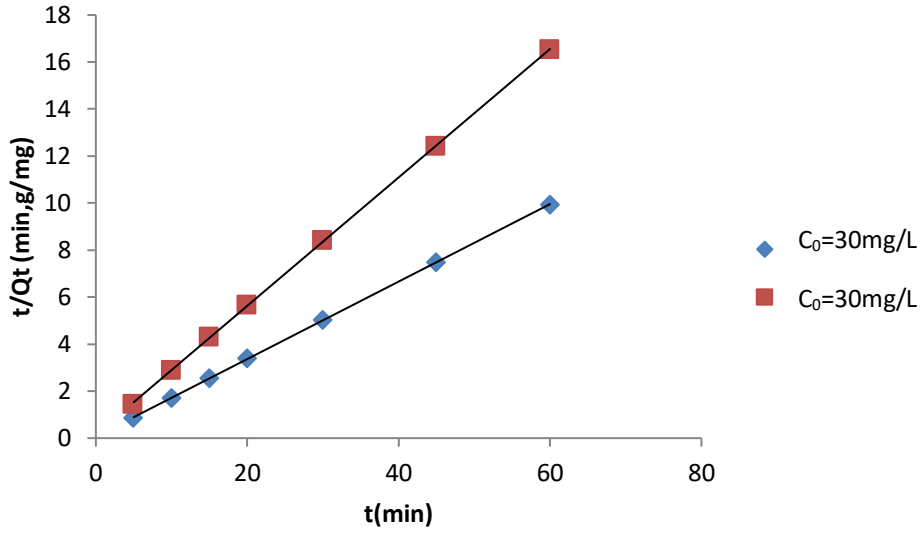

Figure II.16 : Représentation graphique du modèle de 2ème ordre pour la safranine O

.

II.7.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

L'étude a porté sur la variation de Q_t en fonction du temps ($t^{1/2}$). Nos résultats sont représentés sur la figure suivante :

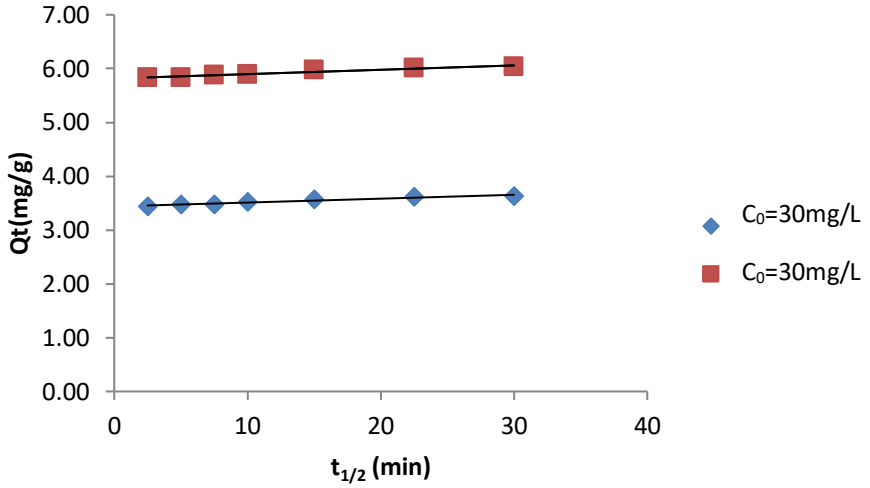

Figure II.17 : Modèle de diffusion intra particulaire pour la safranine O

.

Les paramètres cinétiques calculés à partir des équations de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre et de la diffusion intra particulaire obtenus dans le tableau II.12.

Tableau II.12 : Résultats de la cinétique d'adsorption.

C_0 (mg/L)	30	50
Pseudo-1ère ordre		
Q_e (exp) (mg/g)	3,63	6,04
Q_e (calc) (mg/g)	0,05	2,89
k_2 ($\times 10^2$ min^{-1})	0,014	0,024
R^2	0,97	0,96
Pseudo-2ème ordre		
Q_e (calc) (mg/g)	3,66	6,06
k_2 (g/mg min)	0,45	0,39
R^2	0,99	1
Diffusion Intra particulaire		
k_i (mg/g $min^{1/2}$)	0,03	0,04

***C* (mg/g)**	3,35	5,72
R^2	0,97	0,96

Trois modèles de la cinétique ont été appliqués pour l'adsorption de la safranine O, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

Pour l'étude cinétique pseudo-premier ordre, les valeurs de coefficient de corrélations R^2=0,97 pour le C_0= 30mg/L et R^2=0,95 pour le C_0 = 50mg/L sont supérieure à.9 mais les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculé sont largement différentes, ce qui élimine le modèle du pseudo premier ordre.

Pour l'étude cinétique de pseudo-deuxième ordre appliqué à cette étude, On remarque que les valeurs des coefficients de corrélations R^2= 0.99 pour le C_0 = 30mg/L et R^2=1 pour le C_0 = 50mg/L, on remarque aussi que les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont très proches et par conséquent on peut conclure que l'adsorption de la safranine O est régie par une cinétique du deuxième ordre.

Et pour le modèle de diffusion intra particulaire on remarque que les coefficients de corrélations R^2=0.97 pour le C_0 = 30mg/L et R^2=0.96 pour le C_0 = 50mg/L est les quantités adsorbées expérimentales et calculées sont proche, donc on peut conclure que ce modèle décrit la cinétique d'adsorption de la safranine O par le biosorbant étudié.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption de la safranine O sur la plante sauvage (adsorbants) nous avons utilisé un matériau d'origine naturelle « biosorbant » rentable et efficace capable de limiter la pollution engendrée par la safranine O.

Nous avons suivi les différents paramètres influençant la fixation du colorant sur notre adsorbant tels que : la concentration initiale de colorant, le temps de contacte, la masse et le pH. Pour étudier la cinétique, la thermodynamique et l'isotherme.

- Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint en 90 minutes pour la safranine O.
- La quantité adsorbée augmente avec la concentration de la safranine O dans la solution, avec une efficacité maximale observée à des concentrations de 30 g/L et 50 g/L de l'adsorbant, nécessitant une masse de 0,2 g pour éliminer les concentrations faibles de la safranine O.
- L'étude du pH n'a pas donné un effet considérable sur l'élimination du colorant donc nous avons prix le pH de la solution comme pH optimale.
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de la Safranine O est endothermique et que le processus est spontané.
- L'étude cinétique a montré que l'adsorption de la Safranine O par le biosorbant utilisé, suit le pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation égaux à 0,99 et 1 pour les concentrations 30mg/L et 50mg/L respectivement, et des constantes respectives de 0,456 et 0,399. Les résultats trouvés montrent que la diffusion intra particulaire est bien effectué dans notre étude.
- Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués. Les coefficients de corrélation sont de 0,9917, 0,8713 et 0,9677, respectivement. Et les constantes sont K_L=0,10 et Q_m=32,78 mg/g pour le model de Langmuir, K_f=2,22 et n=3,003 pour le model de Freundlich et B=5,0965 et A=2,799 pour le model de Temkin.
- L'isotherme d'adsorption de la safranine O sur le biosorbant est de type Langmuir car il est mieux adapté. Dans l'ensemble, l'utilisation du biosorbant comme adsorbant de la safranine O a donné des résultats satisfaisants, faisant de cet adsorbant un candidat prometteur pour la dépollution des eaux chargées en colorant organique.

Références Bibliographiques

Références Bibliographie

[1] Z.Hassi, S.Lechelah, Synthése des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux, Master, Université d'El oued (2011).

[2] P.Nigam , T .Robinson et all, Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, J.bioresource technology, 77, 247-255, (2001) .

[3] J.Weber, V.C .Stickney, Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. J. Wat. Res., 27. 63, (1993).

[4] C.Rafols, D.Barcelo, Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry. J. chromatogr. A. 777, 177, (1997).

[5] A.Houas, H.Lachheb, M.Ksibi et al, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, J.Appl Catal B: Environ, 31, 145, (2001).

[6] L. Arsalan, Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation, J. Hazard. Mater, 85, 229-241, (2001).

[7] G.M.Walker, L.R.Weatherley, COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, J.Chem. Eng., 84, 125-131, (2001).

[8] Abel, A, 16 - The history of dyes and pigments: fromnaturaldyes to high performance pigments A2 - Best, Janet, in Colour Design, WoodheadPublishing: p. 433-470. (2012).

[9] H.B.Mansour, O.Boughzala, D.Dridi et al, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit Vol.24, n° 3: p. 238. (2010).

[10] S.Ikfar, M.Jaberidoost, Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), AcademicPress: Oxford, p. 252-261,(2014).

[11] Chaker Hanane, « Synthèse et Modification post-synthétique de TiO2 mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques. », thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2016).

[12] Fatima Zahra Saidi, «Elimination d bleu de méthylène par des procédés d"oxydation Avancée. », mémoire de magister, Université Abou BakrBekaid Tlemcen, (2013).

[13] U.Pagga, D.Brown, « the degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobicbiodegradation tests. », Chemosphere, 479-491,(1986).

[14] H.B.Mansour, O.Boughzala et al, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Erudit Vol.24, n° 3, p 238,(2010).

[15] T. AINANE, Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes Cystoseira Tamariscifolia et Bifurcaria Bifurcata, Thèse de Doctorat, Casablanca, (2011).

[16] L'université abdelhamid ibn badis mostaganeme, [mémoire], [pdf], [https://images.app .goo.gl/aaQiu], 2024.

[17] S. TEBESSI, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master en chimie, option : génie des matériaux, université de Oum El Bouaghi, (2011).

[18] A.Bouaziz, Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, (2009).

[19] M. DJEBBAR, argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie, (2014).

[20] KOLLER, Emilian. Aide-mémoire de génie chimique-4e éd. Dunod, (2013).

[21] GUIGNARD, Danielle, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours, (1992).

[22] SAIDOU SOULEYMANE, Maarou, KHENNICHE, Lamia, et al. Préparation et caractérisation de charbons ferromagnétiques appliqués à l'élimination de la sulfaméthazine par adsorption en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université Abderrahmane mira, (2018).

[23] J. Laine, A.Calafat, M .Labady, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, Carbon, 27, (1989).

[24] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and Pigments, VCH, (1987).

[25] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, Applied Clay Science 18 (3-4) 183-190,(2001).

[26] R.Andreozzi, V.Caprio, R.J.Marotta, ChemicalTechnology et Biotechnology, 76, 196-202, (2001).

[27] I.V.J.Dávila, M.Rosset et al, Removal of reactive red 120 on Fe-hydrotalcite: isotherms study, Int. J. Eng. Invent. IJEIrecurso Eletrônicosl ,Vol 8 No, P 76-82.1, Jan (2019).

[28] N.Nordine, Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée, Analysecinétique et thermodynamique, (PhD Thesis),(2018).

[29] R.Chauveau, Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz (Ph.D Thesis), Université de Lorraine ,(2014).

[30]Wikiwand, «Adsorption»,[en ligne],[https://images.app.goo.gl/Q9KpQPLbMEwVyq817], 2024.

[31] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, Appl. Clay, Sci, 20- 295-303, (2002).

[32]T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, Applied Clay Science 18 (3-4) 183-190, (2001).

[33] R.Kanouri, A.Labide, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2012/2013).

[34] H. JANKOWSKA, A. SWIATKOWSKI, J. CHOMA, Active Carbon. Ellis Horwood series in physical chemistry, Editions KEMP TJ, p121, (1991).

[35] F. CHERIEF, S. DJEZZAR, «Biosorption des polluants organiques par une plante sauvage», mémoire, Université Abdelhamid ibn Badis, Mostaganem, Algérie, (2020).

[36] Groupe ferti experts d'espaces verts, «LE ROSEAU COMMUN, UN ENNEMI DE TAILLE»,[en ligne], [http://images .app.goo.gl/NOHNC9XS2fbiSdCi8],2024.

[37] A.Soualili, S.Attouti, M.Termoul, et al, «Wild reed waste as a biosorbent for toxicity lowering of selected pollutants: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies», Desalination and Water Treatment, n°318, (2024).

[38] S.Attouti, Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de Doctorat, université de Mostaganem, (2013).

[39]Wikiwand,«Safranine»,[enligne] ,[https://images.app.goo.gl/xmDjRXEuu3uaaEx19], 2024.