



Faculty of Sciences and Technology

Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2026

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2026

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

OPTION: **GÉNIE CHIMIQUE**

THÈME

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

**Préparation d'un nanoadsorbant pour l'élimination d'un polluant
organique présent dans les eaux synthétiques.**

Présenté par

1- M^{elle} DJAAFRI Yasmine

2- M^{elle} KHALED Ikram

Soutenu le 23 /06/ 2026 devant le jury composé de :

Présidente : Mme ABDELLI Islam Safia MCA Université de Mostaganem

Examineur : Mr BENZEKRI BENALLOU Mokhtar MCA Université de Mostaganem

Rapporteur : Mr TERMOUL Mourad MCA Université de Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

Remerciement

En premier lieu, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la santé, la patience, la volonté et la force nécessaires pour mener à bien nos études et réaliser ce travail.

Ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de Recherche (labo 23) dirigé par **Dr TERMOUL Mourad**, Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem. Nous la remercions sincèrement pour son accueil et les moyens mis à notre disposition. Il a été pour nous un véritable soutien tout au long de ce travail.

Nous exprimons également notre profond respect et nos vifs remerciements au président du jury **Dr ABDELLI Islam Safia** ainsi qu'à l'examineur **Dr BENZEKRI BENALLOU Mokhtar** pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce mémoire, ainsi que pour leurs remarques constructives qui contribueront sans aucun doute à enrichir et améliorer ce travail.

Nous tenons aussi à adresser nos sincères remerciements et notre gratitude aux membres du **laboratoire** SEA2M pour leur accueil chaleureux, leur collaboration ainsi que les informations et orientations qu'ils nous ont fournies, lesquelles nous ont grandement aidées à réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Nous n'oublions pas également d'adresser nos remerciements à tous les enseignants qui nous ont accompagnées tout au long de notre parcours universitaire, ainsi qu'à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce mémoire.

Enfin, nous dédions le fruit de nos efforts à nos familles ainsi qu'à toutes les personnes qui nous ont soutenues et encouragées tout au long de notre parcours universitaire, en leur souhaitant réussite et succès.

Dédicace

En ce moment particulier de notre vie,
nous tenons à dédier ce modeste travail :

À notre très cher père,

véritable école de notre enfance, qui a toujours été à nos côtés tout au long de nos années d'études. Nous le remercions pour tous les sacrifices consentis, pour son soutien indéfectible, ses encouragements, son aide précieuse et sa protection. Que ce travail soit le témoignage de notre profonde reconnaissance et de notre immense respect.

À notre très chère mère,

source infinie de tendresse et d'amour, qui nous a donné la vie et s'est sacrifiée pour notre bonheur et notre réussite. Aucun mot ne saurait exprimer toute notre gratitude pour tout ce qu'elle a fait pour nous. Nous espérons qu'aujourd'hui elle est fière de nous. À travers ce travail, nous lui exprimons notre amour sincère et notre reconnaissance éternelle. Que Dieu vous garde et vous protège pour nous, Inchallah.

nos chers frères et sœurs : pour leur encouragements et leur présence précieuse tout au long de notre parcours.

À toute notre famille,

pour son soutien, son affection et ses prières.

À notre promotrice,

pour son encadrement, ses précieux conseils et sa patience.

Yasmine&Ikram

Résumé

Le rejet d'effluents industriels chargés en colorants synthétiques tenaces, tels que la Rhodamine B, représente une menace écologique critique pour les écosystèmes en raison de leur toxicité, de leur pouvoir cancérigène et de leur persistance. Face à ce défi environnemental majeur, l'adsorption sur des solides poreux s'impose comme une technique de choix, réputée pour sa grande efficacité, sa simplicité et son intérêt économique. L'objectif central de ce mémoire est de formuler par voie chimique (méthode de co-précipitation) de nouvelles nanoparticules mixtes à base de zinc et d'étain (Zn/Sn), puis d'évaluer comparativement leurs performances de rétention vis-à-vis de ce colorant cationique par rapport à un charbon actif commercial. L'étude rigoureuse des paramètres opératoires (temps de contact, pH, dose d'adsorbant, température), couplée à la caractérisation physico-chimique des matériaux (indice d'iode, pH_{pzc}) et à la modélisation mathématique des isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin), démontre l'efficacité et la stabilité remarquables de ce nouveau nano-adsorbant pour les traitements.

Mots-clés : Adsorption, Nanoparticules mixtes (Zn/Sn), Co-précipitation, Rhodamine B, Charbon Actif.

ملخص

يمثل تصريف المخلفات الصناعية المحملة بالملونات الاصطناعية العنيدة، مثل الرودامين ب، تهديداً بيئياً حرجاً للأنظمة البيئية نظراً لسميتها، وقدرتها المسرطنة، واستمراريتها في البيئة. وأمام هذا التحدي البيئي الكبير، يفرض الامتزاز على المواد الصلبة المسامية نفسه كتقنية مثالية، مشهورة بفعاليتها العالية، بساطتها، وجودها الاقتصادي. يكمن الهدف الرئيسي لهذه المذكرة في تحضير جسيمات نانوية مختلطة جديدة تعتمد على الزنك والقصدير بطريقة كيميائية (طريقة الترسيب المشترك)، ثم تقييم ومقارنة أداء احتجازها تجاه هذا الملون الكاتيوني مقارنة بالفحم المنشط التجاري. إن الدراسة الدقيقة للعوامل التشغيلية (زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني، جرة الممتز، ودرجة الحرارة)، مدعومة بالتوصيف الفيزيوكيميائي للمواد (مؤشر اليود، ونقطة الشحنة الصفرية) والنمذجة الرياضية لإيزوثيرمات الامتزاز (لانغموير، فروندليش، وتمكين)، تُظهر الكفاءة والاستقرار الملحوظين لهذا الممتز النانوي الجديد في عمليات المعالجة.

المفتاحيةالكلمات: الامتزاز ، الجسيمات النانوية المختلطة(الزنك والقصدير) ، الترسيب المشترك، الرودامين ب، الفحم المنشط.

Abstract

The discharge of industrial effluents loaded with persistent synthetic dyes, such as Rhodamine B, represents a critical ecological threat to ecosystems due to their toxicity, carcinogenicity, and persistence. Faced with this major environmental challenge, adsorption onto porous solids stands out as a method of choice, renowned for its high efficiency, simplicity, and economic viability. The central objective of this thesis is to chemically formulate (via the co-precipitation method) novel zinc and tin-based mixed nanoparticles (Zn/Sn), and subsequently evaluate and compare their retention performance toward this cationic dye against a commercial activated carbon. A rigorous study of the operating parameters (contact time, pH, adsorbent dosage, temperature), coupled with the physicochemical characterization of the materials (iodine index, pH_{pzc}) and mathematical modeling of the isotherms (Langmuir, Freundlich, Temkin), demonstrates the remarkable efficiency and stability of this new nano-adsorbent for water treatment.

Keywords: Adsorption, Mixed nanoparticles (Zn/Sn), Co-precipitation, Rhodamine B, Activated Carbon.

Liste des figures

FIGURE II. 1: SCHEMA DU MECANISME DE TRANSPORT DE L' ADSORBAT AU SEIN D'UN GRAIN	9
FIGURE II. 2: CHARBON ACTIF EN POUDRE (CAP).....	14
FIGURE III.1: COURBE D'ETALONNAGE DU RHODAMINE B:.....	20
FIGURE III.2: REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'EFFET DE TEMPS SUR L'ADSORPTION	21
FIGURE III.3: VARIATION DE TAUX D'ADSORPTION DES ADSORBANTS EN FONCTION DE LA DOSE	23
FIGURE III. 4: VARIATION DE TAUX D'ADSORPTION DE NANO EN FONCTION DE pH.....	24
FIGURE III. 5: VARIATION DE TAUX D'ADSORPTION DE C.A EN FONCTION DE pH	25
FIGURE III. 6: REPRESENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS DE LA THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION	26
FIGURE III. 7: ISOTHERME D'ADSORPTION (NANOPARTICULE).....	28
FIGURE III. 8: MODEL DE LANGMUIR.....	28
FIGURE III. 9 :MODEL DE FREUNDLICH.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
FIGURE III. 10: MODELE DE TEMKIN.....	29
FIGURE III. 11: ISOTHERME D'ADSORPTION (C.A).....	30
FIGURE III. 12: MODEL DE LANGMUIR.....	31
FIGURE III. 13: MODEL DE FREUNDLICH.....	31
FIGURE III. 14: MODELE DE TEMKIN.....	32
FIGURE III. 15: COURBE DU pH _{PZC} (NANOPARTICULE)	34
FIGURE III. 16: COURBE DU pH _{PZC} (C.A)	35

Liste des tableaux

TABLEAU II.1: PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA RHODAMINE B	5
TABLEAU III.1: LES PRODUITS ET REACTIF	18
TABLEAU III.2: RESULTATS OBTENUS POUR L'ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE	20
TABLEAU III.3: RESULTAT DE L'EFFET DE TEMPS SUR ADSORPTION.....	21
TABLEAU III.4: RESULTAT DE L'EFFET DE DOSE SUR ADSORPTION.....	22
TABLEAU III.5: RESULTAT DE L'EFFET DE pH SUR ADSORPTION	24
TABLEAU III.6: RESULTAT DE LA THERMODYNAMIQUE SUR L'ADSORPTION	26
TABLEAU III.7: LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION	27
TABLEAU III.8: PARAMETRES DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE LA RHODAMINE B (NANOPARTICULE)	27
TABLEAU III.9: PARAMETRES DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE LA RHODAMINE B (C.A)	30
TABLEAU III.10: PARAMETRES DES MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION	32

Liste des abréviations

RhB : Rhodamine B

Abs : Absorbance de la solution

pH : Potentiel hydrogène

pHpcz : pH au Point de charge nulle

K_L : Constante de Langmuir

K_F : Constante de Freundlich

K_T : Constante de temkin

Ceq : Concentration à l'équilibre

Qmax : Quantité adsorbé maximale

Qe : Quantité adsorbé à l'équilibre

R : Constante des gaz (8,314 J/mol.K)

Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicace.....	ii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Liste des abréviations	vii
Introduction générale	1
I.1.Généralités sur la pollution	4
I.1.1.Définition	4
I.1.2. Principaux polluants.....	4
I.1.2.1. Polluants inorganiques	4
I.1.2.2. Polluants organiques.....	4
I.1.3. Les types de pollution	4
I.2.Pollution de l'eau par les colorants.....	4
I.3.Généralités sur les colorants.....	4
I.3.1.Définition	4
I.3.2. Classification des colorants.....	5
I.4.Généralité sur le Rhodamine B	5
I.4.1.Définition :	5
I.4.2.Utilisation :	5
I.4.3.Toxicité :	6
II.1.Introduction sur l'adsorption	8
II.1.1.Définition.....	8
II.1.2.Types d'adsorptions	8
II.1.2.1.Adsorption physique	8
II.1.2.2.Adsorption chimique	8
II.1.3.Mécanisme d'adsorption.....	8
II.1.4.Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	9
II.1.4.1. Surface spécifique	9
II.1.4.2.Structure de l'adsorbant	9
II.1.4.3.Porosité	9
II.1.5.Paramètre influençant l'équilibre d'adsorption	9

II.1.5.1.Température	9
II.1.5.2. Durée du contact.....	9
II.1.5.3.Effet du pH.....	10
II.1.5.4.Effet de la concentration	10
II.1.5.5.Effet de l'agitation	10
II.1.5.6.Effet de dose	10
II.1.6. Isothermes d'adsorption	10
II.1.6.1.Classification des isothermes	10
II.1.6.2.Modèles d'isothermes	12
II.1.7.Cinétique d'adsorption	13
II.1.8. Etude thermodynamique	13
II.2.Adsorbants et nano adsorbants	13
II.2.1.Adsorbants	13
II.2.1.1.Charbons actifs	13
II.2.1.2 Différentes formes de charbon actif.....	13
II.2.1.3.Applications du charbon actif	14
II.2.2.Nanoparticules.....	14
II.2.2.1.Méthodes de synthèse des nanoparticules	15
II.2.2.2.Généralités sur l'étain (Sn) dans la préparation des nanoparticules	15
II.2.2.3.Généralités sur le sulfate de zinc (Zn) dans la préparation des nanoparticules	16
II.2.2.4.Caractérisation des adsorbants :.....	16
II.2.2.5.Application de nano-adsorbant :.....	16
III.1. Produits chimique utilisée	18
Le tableau ci-dessous regroupe les produits et réactif utilisés de ce projet :.....	18
III.2.Méthode de préparation de nanoparticule	18
III.2.1.Préparation des solutions	18
III.2.2.Co-précipitation	19
III.2.3.Séchage et préparation de la poudre	19
III.2.4. Traitement thermique (Carbonisation)	19
III.2.5. Lavage et séchage.....	19
III.3.Résultat d'application	20
III.3.1.La courbe d'étalonnage.....	20

III.3.2. Détermination du temps d'équilibre.....	21
III.3.3.Effet de la dose d'adsorbant	22
III.3.4.Effetdu pH.....	23
III.3.5.Etude thermodynamique de l'adsorption	25
III.3.6 Évaluation des isothermes d'adsorption de la Rhodamine B.....	27
III.3.7.Résultat de la caractérisation	33
III.3.7.1.Détermination de l'indice d'iode	33
Conclusion générale.....	36
Références.....	37

Introduction générale

Introduction générale

La pollution environnementale constitue aujourd'hui un défi planétaire majeur, mobilisant activement la communauté scientifique internationale et les institutions politiques dans la recherche de solutions de dépollution durables [1]. Les activités anthropiques et le développement industriel effréné se traduisent par une dégradation critique des écosystèmes, résultant de l'introduction de substances nocives ou de perturbations affectant l'air, le sol et plus particulièrement les ressources hydriques [2]. Ces polluants industriels se séparent généralement en composés inorganiques (tels que les métaux lourds hautement persistants) et en composés organiques. Au sein de cette seconde catégorie, les hydrocarbures, les détergents et surtout les colorants synthétiques représentent une menace particulièrement redoutable.

Les colorants chimiques constituent une classe importante de composés organiques largement exploités dans plusieurs secteurs industriels pour conférer une coloration stable et durable aux matériaux. Cette stabilité provient de groupements spécifiques au sein de leur structure : les chromophores, responsables de la couleur, et les auxochromes, qui en renforcent la fixation. Toutefois, le rejet direct de ces effluents hautement colorés dans les milieux aquatiques s'avère dramatique : en bloquant la pénétration de la lumière et en favorisant la prolifération de micro-organismes, ils provoquent un appauvrissement critique en oxygène, asphyxiant les milieux récepteurs. Parmi ces molécules cibles, la RhodamineB un colorant cationique appartenant à la famille des xanthènes est intensivement employée dans l'industrie textile et comme traceur fluorescent [3]. En plus de son fort impact visuel, sa toxicité aiguë entraîne de sévères irritations cutanées, oculaires et respiratoires, et son accumulation suscite de grandes inquiétudes en raison de risques cancérogènes avérés [4].

Face à cette problématique environnementale, le Génie Chimique s'attache à concevoir et optimiser des procédés d'épuration performants. Parmi les diverses techniques de traitement des eaux, l'adsorption se distingue comme la méthode analytique de choix, se révélant à la fois simple d'utilisation, économique et extrêmement efficace pour le piégeage des colorants. Ce phénomène repose sur la fixation et l'accumulation de l'adsorbat (le polluant) à la surface d'un solide poreux appelé adsorbant. Si le charbon actif reste le matériau poreux de référence industrielle en raison de sa surface spécifique ultra-développée, l'avènement des nanotechnologies offre aujourd'hui de formidables opportunités [5]. La synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques (tels que le zinc et l'étain) permet d'obtenir des nanostructures dotées de propriétés catalytiques et adsorbants remarquables [6].

L'objectif principal de ce travail de recherche s'inscrit dans cette dynamique de valorisation de nouvelles nanoparticules pour les traitements industriels. Il est consacré à la formulation par voie chimique (méthode de co-précipitation) [7] de nanoparticules mixtes à base de zinc (Zn) et d'étain (Sn), et à l'évaluation comparative de leurs performances d'adsorption vis-à-vis de la Rhodamine B par rapport à un charbon actif conventionnel.

Afin de présenter nos résultats de manière claire et rigoureuse, ce mémoire est structuré autour de trois chapitres principaux :

Le Chapitre I (La pollution et les colorants) présente une synthèse bibliographique sur les différents types de pollution, la classification des colorants industriels ainsi qu'une étude approfondie des propriétés physico-chimiques, des utilisations et de la toxicité de notre molécule la Rhodamine B.

Le Chapitre II (Le phénomène d'adsorption) développe les fondements théoriques de l'adsorption solide-liquide (mécanismes de diffusion, cinétiques et thermodynamique). Il dresse également un état de l'art sur les caractéristiques des adsorbants (structures poreuses, charbon actif), la définition des nanoparticules et leurs différentes stratégies de synthèse chimique.

Le Chapitre III (Application et Résultats) détaille le protocole opératoire de synthèse par co-précipitation humide des nanoparticules et la préparation des solutions de réactifs. Il expose ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux liés aux facteurs influençant l'adsorption (temps de contact, dose d'adsorbant, pH), ainsi que l'exploitation mathématique des isothermes d'équilibre (modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin) complétée par les caractérisations physico-chimiques des matériaux (indice d'iode, pH_{pzc}). Une conclusion générale synthétisera les apports majeurs et les perspectives de ce travail.

Chapitre I

La pollution et les colorants

I.1.Généralités sur la pollution

La pollution est un problème mondial majeur qui pousse les institutions internationales et la communauté scientifique à rechercher des solutions durables de dépollution

I.1.1.Définition de la pollution

La pollution est une dégradation de l'environnement causée par des activités humaines, résultant de l'introduction de substances ou de perturbations affectant l'air, l'eau, le sol et les écosystèmes [8]

I.1.2. Principaux polluants

Les polluants sont des substances toxiques classées en composés organiques et inorganiques. Parmi ces derniers, les métaux lourds sont les plus dangereux en raison de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement.

I.1.2.1. Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont principalement des métaux lourds toxiques, comme le plomb, le cadmium et le mercure, issus notamment des activités industrielles et rejetés dans l'environnement, surtout dans les eaux.

I.1.2.2. Polluants organiques

Les polluants organiques, tels que les hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, sont très dangereux et responsables de la pollution des eaux. Ils favorisent la prolifération des micro-organismes et l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques.

I.1.3. Les types de pollution

La pollution peut être physique (solide, thermique ou radioactive) ou chimique, causée par l'introduction de substances toxiques comme les pesticides, détergents et métaux lourds dans l'environnement. [9]

I.2.Pollution de l'eau par les colorants

Les ressources en eau sont exposées à diverses contaminations, notamment par les colorants, considérés parmi les polluants les plus préoccupants, ce qui nécessite des méthodes efficaces de traitement et de protection des eaux.

I.3.Généralités sur les colorants

Les colorants chimiques constituent une classe importante de composés organiques largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Leur fonction principale est de conférer une coloration stable et durable aux matériaux, grâce à leur capacité à se fixer sur différents supports.

I.3.1.Définition

Un colorant est une substance qui donne une couleur durable grâce aux chromophores, responsables de la couleur, et aux auxochromes, qui renforcent la coloration et la fixation sur le support [10].

I.3.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur domaine d'application. On distingue principalement les colorants azoïques, anthraquinoniques et les colorants acides, basiques ou réactifs [11].

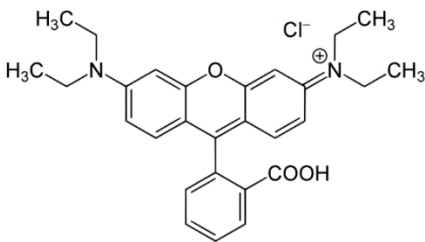
I.4. Généralité sur le Rhodamine B

La rhodamine B est un colorant basique cationique largement utilisé dans l'industrie textile et comme traceur fluorescent dans l'eau. Elle sert également en microbiologie et pour la coloration de divers matériaux tels que la laine, le cuir et le coton. Cependant, ce colorant est toxique et peut provoquer des irritations de la peau, des voies respiratoires et des lésions oculaires [12].

I.4.1. Définition :

La Rhodamine B est un composé organique synthétique, classé comme un colorant cationique (basique) appartenant à la famille des xanthènes. Elle se présente généralement sous la forme d'une poudre rouge à brune, très soluble dans l'eau et l'alcool.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques de la Rhodamine B

Structure chimique	
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
Température de fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g·L ⁻¹
Masse volumique	0,79 g·cm ⁻³
Longueur d'onde	552,5 nm

I.4.2. Utilisation :

La Rhodamine B est un colorant xanthène fortement rouge, largement appliqué en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [13]. Il a été

couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [14], il est aussi utilisé comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le jute, le cuir et le Cotton [13].

I.4.3.Toxicité :

La rhodamine B est un colorant toxique pouvant provoquer des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Son accumulation dans l'organisme peut entraîner des effets cancérogènes, ce qui a conduit plusieurs pays à limiter ou interdire son utilisation. La FDA a également réglementé son emploi dans les industries cosmétiques en raison de sa toxicité [13]

Chapitre II

Phénomène d'adsorption

II.1.Introduction sur l'adsorption

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination de colorants. Le principe de cette méthode analytique de choix ; très efficace et simple dans son utilisation est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant.

II.1.1.Définition

L'adsorption est un phénomène de fixation et d'accumulation de molécules ou d'ions à la surface d'un solide ou d'un liquide. L'espèce retenue est appelée adsorbat et la surface de fixation adsorbant [15]. Ce procédé dépend principalement de l'adsorbant, des molécules à adsorber, de l'eau à traiter et de la surface spécifique du matériau

II.1.2.Types d'adsorptions**II.1.2.1.Adsorption physique**

L'adsorption physique ou physisorption est la fixation des molécules à la surface de l'adsorbant par les forces de Van der Waals, avec des énergies d'interaction comprises entre 5 et 40 KJ/mol [16]. Elle est réversible et ne provoque aucune modification de la structure moléculaire des espèces adsorbées.

II.1.2.2.Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un processus où les molécules de l'adsorbat se fixent à la surface de l'adsorbant par formation de liaisons chimiques. Elle implique des énergies élevées (40 à 400 KJ·mol⁻¹) et est généralement plus spécifique et moins réversible que la physisorption. Dans certains cas, l'adsorbant peut être régénéré par des traitements chimiques adaptés.

II.1.3.Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule généralement en trois étapes successives, chacune contribuant à la vitesse globale du processus (figure 1).

Diffusion externe (ou extra-granulaire) : transfert du soluté (adsorbat) depuis la solution vers la surface externe des particules de l'adsorbant.[17].

Diffusion interne (ou intra-granulaire) : est le transfert du soluté à l'intérieur des pores de l'adsorbant vers les sites actifs. L'adsorption correspond ensuite à la fixation du soluté sur ces sites, où il devient immobilisé.

La diffusion de surface : correspond au déplacement des molécules adsorbées ou du soluté à la surface externe de l'adsorbant, d'un site actif vers un autre. Ce transfert permet au soluté d'atteindre les sites les plus favorables avant sa fixation définitive.

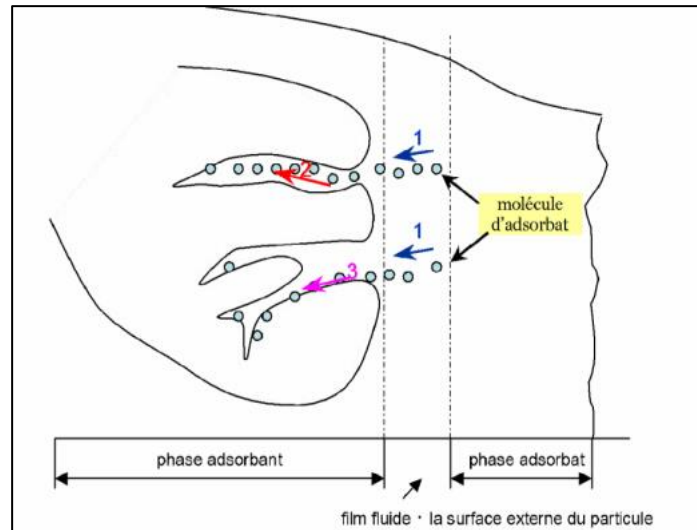


Figure II. 1: Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

II.1.4.Facteurs caractérisant l'adsorbant

II.1.4.1. Surface spécifique

La surface spécifique est la surface d'un solide par unité de masse (m^2/g). Plus elle est élevée, plus la capacité d'adsorption est grande.

II.1.4.2.Structure de l'adsorbant

L'adsorption dépend de la taille des particules et des pores de l'adsorbant : une surface spécifique élevée favorise le processus. Toutefois, des pores trop petits empêchent l'accès aux sites actifs. La distribution des pores influence aussi la diffusion et la cinétique d'adsorption.

II.1.4.3.Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [18].

II.1.5.Paramètre influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption, les plus importants sont :

II.1.5.1.Température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

II.1.5.2. Durée du contact

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant,

Les rendements. d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un

temps de contact assez court.

II.1.5.3.Effet du pH

Le pH influence l'adsorption en modifiant les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet est faible si le soluté n'est pas ionisé, mais devient important lorsque le pKa est proche du pH. L'adsorption est souvent meilleure en milieu acide, surtout pour les composés acides.

II.1.5.4.Effet de la concentration

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement.

II.1.5.5.Effet de l'agitation

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée.

II.1.5.6.Effet de dose

La détermination de la masse optimale d'adsorbant, nécessaire et suffisante pour éliminer un polluant donné, constitue une étape essentielle dans toute étude d'adsorption. En effet, ce paramètre influence fortement le mécanisme d'adsorption ainsi que l'efficacité du procédé, tout en ayant un impact direct sur le coût global du matériau utilisé.

II.1.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent, à température constante, la relation entre la quantité de soluté adsorbée et sa concentration à l'équilibre en solution.

La quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) peut être déterminée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{1000 \cdot m} \times V (\text{mg/g}) \quad \text{II.1}$$

II.1.6.1.Classification des isothermes

La classification des isothermes d'adsorption, basée sur la forme des courbes et leur pente initiale (Giles et al.), permet de distinguer quatre types principaux. Elle aide à interpréter les interactions adsorbant–adsorbat et les mécanismes d'adsorption.

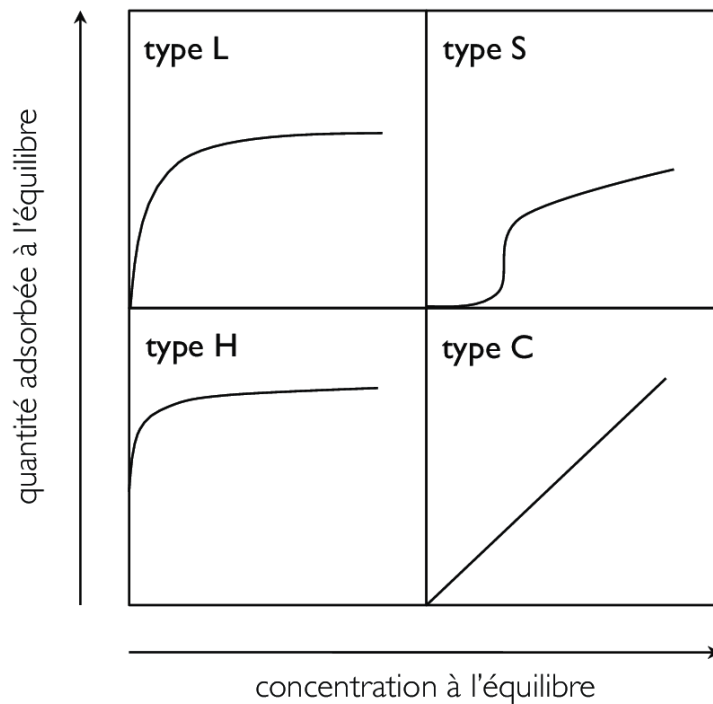


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption.

II.1.6.1.1. Classe L

L'isotherme de type L présente une courbure concave à faibles concentrations, liée à la diminution des sites libres. Elle apparaît lorsque les interactions entre molécules adsorbées sont faibles, avec une adsorption favorisée des molécules isolées et peu d'interactions latérales.

II.1.6.1.2. Classe S

L'isotherme de type S présente une courbure convexe à faibles concentrations, due à une adsorption coopérative où les molécules déjà adsorbées favorisent l'adsorption des suivantes. Elle est liée aux interactions entre molécules et apparaît souvent lors d'une adsorption verticale ou en forte compétition solvant-soluté.

II.1.6.1.3. Classe H

L'isotherme de type H présente une forte adsorption dès de très faibles concentrations, due à une très grande affinité entre le soluté et l'adsorbant. Elle peut aussi être associée à l'adsorption de structures organisées comme les micelles ou les polymères.

II.1.6.1.4. Classe C

L'isotherme de type C correspond à une partition constante du soluté entre solution et adsorbant, avec une relation linéaire. Elle traduit la création progressive de nouveaux sites d'adsorption, souvent par ouverture de pores ou modification de la structure de l'adsorbant.

II.1.6.2.Modèles d'isothermes

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour décrire l'adsorption. L'approche la plus utilisée repose sur les isothermes d'adsorption, qui relient la quantité adsorbée aux conditions d'équilibre du système. Parmi les modèles les plus couramment utilisés, on distingue :

II.1.6.2.1.Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique simple, largement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption. Il est considéré comme applicable à un grand nombre de systèmes, en particulier dans le cas d'une adsorption multicouche pouvant inclure des interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle est représenté par l'équation II.2 [19].

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

La forme la plus couramment utilisée consiste à représenter, en échelle logarithmique, la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) :

$$\text{Où : } \ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.3})$$

La constante adimensionnelle $\frac{1}{n}$ fournit une indication sur l'intensité de l'adsorption.

II.1.6.2.2.Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles d'adsorption les plus utilisés. Il repose sur l'hypothèse que l'adsorbant possède un nombre limité de sites actifs équivalents, chacun ne pouvant fixer qu'une seule molécule de soluté, ce qui conduit à la formation d'une monocouche. De plus, ce modèle suppose l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

Isotherme de Langmuir exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} \quad (\text{II.4})$$

II.1.6.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin décrit un processus d'adsorption dans lequel la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le recouvrement de la surface, contrairement au modèle de Freundlich qui suppose une variation logarithmique. Ce modèle prend en compte l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant ainsi qu'une occupation préférentielle des sites ayant les énergies d'adsorption les plus élevées [20]

La forme linéaire de l'équation de Temkin est donnée par :

$$Q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln K_T \quad (\text{II.5})$$

II.1.7. Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption, notamment le pseudo-premier ordre et le pseudo-deuxième ordre, sont les plus utilisés pour décrire la cinétique du processus. Ils permettent d'estimer la constante de vitesse et la capacité d'adsorption à l'équilibre.

II.1.8. Etude thermodynamique

L'adsorption s'accompagne d'un échange thermique (exothermique ou endothermique) et d'une variation de l'énergie libre de Gibbs. Elle dépend de l'enthalpie, liée aux interactions adsorbat-adsorbant, et de l'entropie, liée à l'organisation des molécules à l'interface.

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln(K_d) \quad (\text{II.6})$$

Après intégration, l'équation de Van'tHoff est obtenue et permet d'étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (\text{II.7})$$

En combinant les équations (7) et (8), on obtient l'expression suivante :

$$R \times T \times \ln(K_d) = -\Delta H^\circ + T \times \Delta S^\circ \quad (\text{II.8})$$

$$\ln K_d = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{R \times T}\right) + \left(\frac{1}{R}\right) \Delta S^\circ \quad (\text{II.9})$$

II.2. Adsorbants et nano adsorbants

II.2.1. Adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux possédant une grande surface spécifique, favorisant la fixation des molécules à leur surface. Ils peuvent être d'origine organique ou minérale et sont souvent activés afin d'améliorer leur porosité et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants les plus utilisés sont le charbon actif, les zéolithes, le gel de silice et l'alumine activée.

II.2.1.1. Charbons actifs

Le charbon actif est un adsorbant obtenu par pyrolyse de matières carbonées puis activation physique ou chimique, développant une structure microporeuse à forte surface spécifique (500–1500 m²/g). Grâce à sa porosité élevée et son efficacité, il est largement utilisé en adsorption. [21]

II.2.1.2 Différentes formes de charbon actif

Les différentes formes du charbon actif selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit sous forme de fibres.

- Charbon actif en poudre Les charbons actifs en poudre : présentent une granulométrie inférieure à 100 µm (figure 05), avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une surface

externe et une faible profondeur de diffusion. Ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.



Figure II.2: Charbon actif en poudre (CAP).

- Charbon actif en grain : Le charbon actif en grain possède des particules de taille supérieure à 1 mm. Il se distingue par une grande surface interne, un faible diamètre de pores et une surface externe relativement réduite. Dans ce type de charbon, la diffusion des molécules à l'intérieur des pores joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption.
- Charbon actif extrudé : Le charbon actif extrudé se présente sous forme cylindrique, avec des diamètres généralement voisins de 0,8 mm. Il est surtout utilisé dans les applications en phase gazeuse grâce à sa faible perte de charge, sa bonne résistance mécanique et sa faible production de poussières.

II.2.1.3.Applications du charbon actif

Les charbons actifs sont largement utilisés dans le traitement des eaux pour éliminer les colorants organiques issus des rejets industriels (textile, papier, plastiques). Ils trouvent également de nombreuses applications, notamment la récupération des solvants et des vapeurs d'essence, la dessiccation des gaz et des liquides, l'élimination des odeurs, la rétention des micropolluants organiques et minéraux, ainsi que certaines utilisations pharmaceutiques, comme l'adsorption des gaz intestinaux.

II.2.2.Nanoparticules

Les nanoparticules sont définies comme des particules dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm. Étant donné que le rayon moyen d'un atome est d'environ 0,1 nm, une nanoparticule peut contenir de quelques dizaines à plusieurs centaines d'atomes. À titre d'exemple, les fullerènes, parmi les nanoparticules les plus connues, sont composés d'environ 60 à 70 atomes de carbone. En raison de leur taille extrêmement réduite, les nanoparticules présentent une surface spécifique très élevée, ce qui leur confère des propriétés physiques et chimiques particulières [22].

Les nanoparticules regroupent plusieurs catégories : carbonées (graphène, fullerènes, etc.), métalliques et leurs oxydes (Ag, Au, Fe, ZnO...), organiques (polymères) et biologiques.

II.2.2.1.Méthodes de synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules peut être abordée selon deux stratégies principales. La stratégie descendante repose sur des techniques physiques consistant à réduire des matériaux macroscopiques jusqu'à l'échelle nanométrique. En revanche, la stratégie ascendante utilise des méthodes chimiques et biologiques, basées sur l'assemblage progressif d'atomes ou de molécules pour former des nanostructures [23].

II.2.2.1.1.Procédés par voie physique

L'approche destructive consiste à réduire des matériaux de grande taille en nanoparticules à propriétés contrôlées. Elle utilise des techniques comme le broyage mécanique, le moulage, le dépôt chimique (CVD), le dépôt physique (PVD) et d'autres procédés de décomposition.

II.2.2.1.2.La biosynthèse verte

La biosynthèse, également désignée sous le terme de synthèse verte, repose sur la réduction d'ions métalliques provenant de précurseurs sous forme de sels métalliques, grâce à l'action de plantes ou d'extraits végétaux servant de réducteurs et de stabilisants. Ce processus conduit à la formation de nanoparticules de manière écologique et respectueuse de l'environnement.

II.2.2.1.3.Procédés par voie chimique

Les méthodes chimiques, également appelées approches ascendantes, reposent sur l'assemblage d'atomes ou de molécules pour former des nanoparticules. Parmi les techniques les plus courantes figurent la microémulsion, le procédé sol-gel, la précipitation, la synthèse hydrothermale et solvothermale, ainsi que le dépôt chimique en phase vapeur. La méthode la plus largement employée reste la synthèse chimique humide, qui exploite les interactions entre les phases solide et liquide pour contrôler la formation et la taille des nanoparticules.

II.2.2.1.3.1.Méthode de Co-précipitation

La co-précipitation est une méthode de synthèse chimique qui consiste à précipiter simultanément plusieurs ions métalliques en solution, généralement sous forme d'hydroxydes ou d'oxalates, en contrôlant le pH. Elle permet d'obtenir un précipité homogène qui est ensuite filtré, lavé, séché et transformé en poudre fine ou en nanoparticules.

II.2.2.2.Généralités sur l'étain (Sn) dans la préparation des nanoparticules

Le chlorure d'étain (SnCl_2 ou SnCl_4) est un précurseur métallique utilisé pour la synthèse de nanoparticules, semi-conductrices de SnO_2 . Il est très soluble dans l'eau et libère facilement des ions Sn^{2+} ou Sn^{4+} , permettant une formation contrôlée de nanostructures. Les nanoparticules

obtenues présentent de bonnes propriétés catalytiques, adsorbants, électriques et une grande stabilité chimique, ce qui les rend utiles dans plusieurs applications (traitement de l'eau, capteurs, catalyse).

II.2.2.3. Généralités sur le sulfate de zinc (Zn) dans la préparation des nanoparticules

Le sulfate de zinc (ZnSO_4) est un précurseur utilisé pour synthétiser des nanoparticules de ZnO. Il libère des ions Zn^{2+} en solution, permettant la formation contrôlée de ZnO. Les nanoparticules obtenues possèdent des propriétés photo catalytiques, antibactériennes et semi-conductrices, utiles notamment dans le traitement des eaux et les capteurs.

II.2.2.4. Caractérisation des adsorbants :

La caractérisation des adsorbants constitue une étape fondamentale dans l'étude des phénomènes d'adsorption, notamment dans les domaines environnemental, industriel et catalytique. Elle permet d'identifier les principales propriétés physicochimiques des matériaux adsorbants, lesquelles jouent un rôle déterminant dans leur capacité de rétention et leur efficacité vis-à-vis des différentes substances à éliminer, telles que les métaux lourds, les polluants organiques ou encore certains gaz. L'évaluation de ces propriétés repose sur plusieurs techniques de caractérisation couramment utilisées. Parmi les méthodes les plus employées figurent l'indice de bleu de méthylène, l'indice d'iode, l'analyse BET de la surface spécifique ainsi que d'autres techniques permettant d'étudier la texture poreuse et les caractéristiques de surface des adsorbants.

II.2.2.5. Application de nano-adsorbant :

Les nano-adsorbants présentent de nombreuses applications dans divers domaines, notamment l'élimination des colorants organiques, la réduction des polluants industriels et la décontamination des sols contaminés. Ils sont également utilisés dans les procédés de purification et de filtration industrielle. De plus, certains nano-adsorbants contribuent à la dégradation des polluants organiques sous irradiation UV ou visible.

Chapitre III

Application et résultats

Généralité

Dans le cadre de cette étude, un nanoadsorbant a été préparé à partir d'un charbon actif commercial (Merck) afin d'améliorer ses propriétés adsorbantes et son efficacité dans l'élimination de la Rhodamine B en solution aqueuse. La modification du charbon actif a été réalisée par dépôt de nanoparticules à base du sel d'étain et du sel de zinc selon la méthode de co-précipitation, une technique largement utilisée pour la synthèse de nanomatériaux en raison de sa simplicité, de son faible coût et de sa bonne reproductibilité.

Cette méthode consiste à faire réagir des sels précurseurs de l'étain et du zinc en milieu approprié afin de provoquer la formation et la précipitation de nanoparticules à la surface du charbon actif. Le matériau obtenu combine les propriétés de forte porosité et de grande surface spécifique du charbon actif avec les caractéristiques physicochimiques des nanoparticules métalliques, ce qui peut favoriser les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées.

III.1. Produits chimique utilisée

Le tableau ci-dessous regroupe les produits et réactif utilisés de ce projet :

Tableau 1: *les produits et réactif*

Nom du produit	formule chimique	Masse molaire (g/mole)
Sulfate de zinc heptahydrate	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	161,47
Chlorure d'étain hydrate	$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	225,63
carbonate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_3(\text{CO}_3)_2\text{H} + \text{NH}_2\text{COONH}_4$	253
Hydroxyde de sodium	NaOH	40
Acide chlorydrique	HCl	36,5
Iode	I_2	126,93
Thiosulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158,11

III.2.Méthode de préparation de nanoparticule

III.2.1.Préparartion des solutions

Les différentes solutions utilisées lors de la synthèse ont été préparées à partir de réactifs de qualité analytique dissous dans de l'eau distillée. Dans un premier temps, 6,46 g de sulfate de zinc heptahydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans une fiole de 200 ml contenant de l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, 5,64 g de chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans une fiole de 250 ml contenant de

l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) afin d'éviter l'hydrolyse du sel et d'assurer une bonne dissolution. Par ailleurs, 25,3 g de carbonate d'ammonium sont dissous dans 250 ml d'eau distillée sous agitation continue jusqu'à dissolution complète. Les nanoparticules utilisées dans cette étude ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation.

III.2.2.Co-précipitation

Les deux solutions préparées ont été mélangées de manière à obtenir un rapport molaire Zn:Sn égal à 2:1 (100 ml : 50 ml), sous agitation magnétique pendant 3 à 4 minutes. Le pH du mélange réactionnel a ensuite été maintenu entre 7 et 8 par addition d'une solution de NaOH.

Par la suite, une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, utilisée avec un excès de 10 %, a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous agitation continue jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc, après 1 nuit en repos on observe la formation le dépôt blanc.

III.2.3.Séchage et préparation de la poudre

Le précipité obtenu est récupéré par filtration puis séché à 80 °C jusqu'à élimination complète de l'humidité. Une masse de 5 g de charbon actif commerciale « Merck » préalablement séché sont broyés mécaniquement avec 1 g du précipité(gâteau de filtration) pendant une durée de 15 minutes. Le mélange obtenu est ensuite tamisé à l'aide d'un tamis de 0,14 mm pendant 20 minutes afin d'obtenir une poudre homogène.

III.2.4. Traitement thermique (Carbonisation)

La poudre obtenue est introduite dans un creuset, puis placée dans un four programmable à 450 °C pendant une durée de 1 heure.

Ce traitement thermique permet la décomposition des précurseurs carbonatés et la formation de la phase cristalline Zn_2SnO_4 .

III.2.5. Lavage et séchage

La poudre obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillé bouillé jusqu'à élimination des ions résiduels (Cl^- , NH_4^+ , CH_3COO^-). Le solide ensuite séché à 80 °C pendant une nuit puis broyer et tamiser.

III.3. Résultat d'application

III.3.1. La courbe d'étalonnage

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V -730), nous avons effectué un balayage sur un spectre allant de 400 jusqu'à 800 nm qui nous a permis de déterminer $\lambda_{\max}$ du colorant qui est de 552,5 nm.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau correspondant et représentés graphiquement dans la figure III.2

Tableau III.2: Résultats obtenus pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

Abs	0	0,16	0,216	0,281	0,376	0,476	0,557	0,630
C(mg/L)	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4

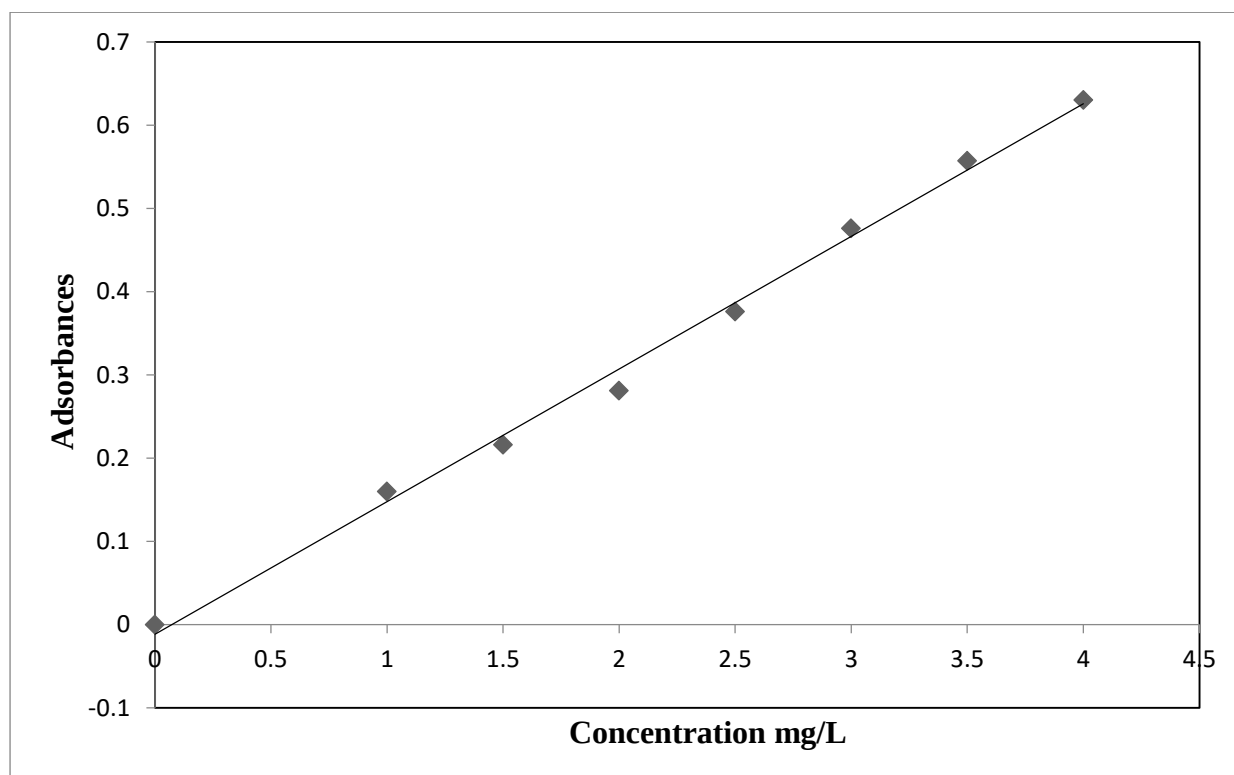


Figure III.1: Courbe d'étalonnage de la Rhodamine B.

Les valeurs obtenues montrent l'existence d'une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de la Rhodamine B, avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2=0,9955$). L'équation de la droite obtenue ($A=0,1593 \times C$).

III.3.2. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de la Rhodamine B a été étudié afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le tableau III.3 Et dans la figure III.2

Tableau III.3: Résultat de l'effet de temps sur adsorption

Temps (min)	Zn/Sn@CA			C.A		
	Taux (%)	Ceq (mg/L)	Quantité (mg/g)	Taux (%)	Ceq (mg/L)	Quantité (mg/g)
30	92,465	11,864	94,067	90,756	18,487	90,756
60	96,471	7,058	96,470	97,674	4,650	97,674
90	99,12	1,765	99,117	97,721	4,557	97,721
120	99,58	0,838	99,580	99,213	1,574	99,212
180	99,43	1,128	99,436	99,381	1,237	99,381
240	99,73	0,548	99,725	98,757	2,485	98,757

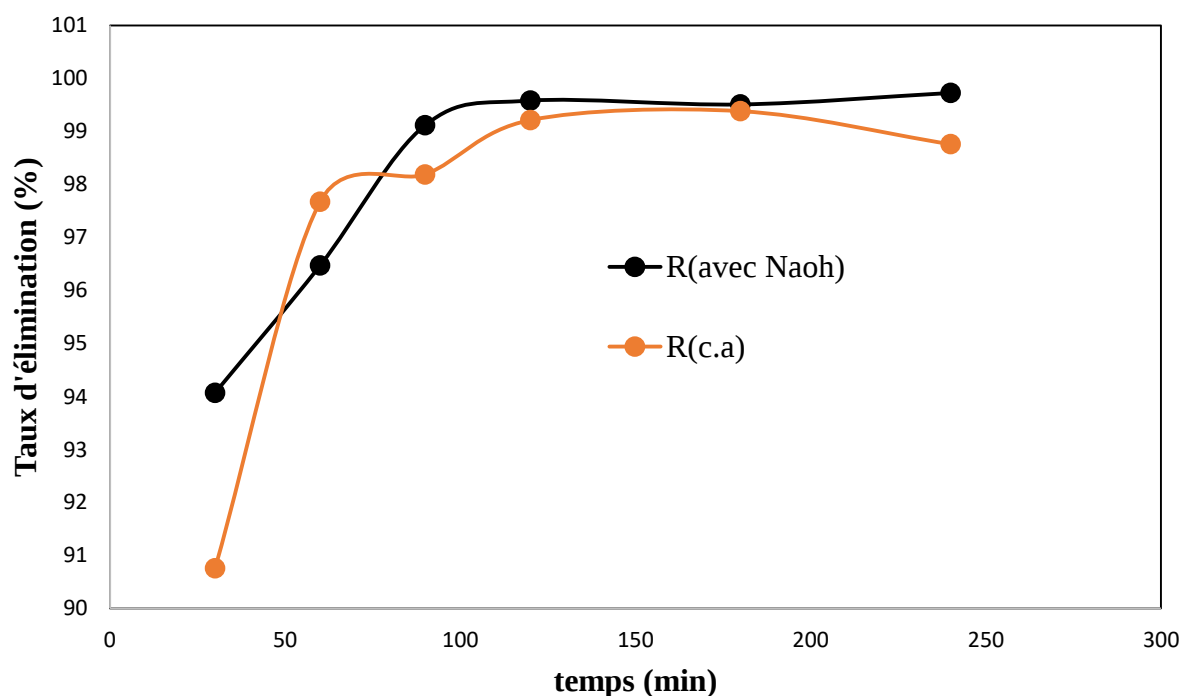


Figure III.2: Représentation graphique de l'effet de temps sur l'adsorption.

Les résultats montrent une augmentation rapide du taux d'élimination au cours des premières minutes, suivie d'une stabilisation proche de 100 % après environ 120 minutes, les deux adsorbants atteignent un équilibre, ce qui indique que le temps optimal de contact se situe à 120 min pour une efficacité maximale.

III.3.3. Effet de la dose d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption, nous avons introduit de différentes masses de nano-adsorbant et de charbon actif dans 25 ml d'une solution de Rhodamine B à concentration égale à 200 mg/L. Les mélanges ont été agités pendant 120 minutes, correspondant au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, à température ambiante. Après agitation, les échantillons ont été séparés par centrifugation afin de mesurer l'absorbance de la solution. Ces expériences ont permis de déterminer la quantité optimale d'adsorbant à utiliser pour une adsorption maximale. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.4 et dans la figure III.3.

Tableau III.4: Résultat de l'effet de la dose des adsorbants sur adsorption.

La dose	Zn/Sn@CA			C.A		
	Taux (%)	Ceq (mg/L)	Quantité adsorbée (mg/g)	Taux (%)	Ceq (mg/L)	Quantité adsorbée (mg/g)
2	98,568	2,863	98,568	99,42	1,154	99,422
4	99,72	0,554	49,861	99,736	0,528	49,867
6	99,798	0,403	33,266	99,779	0,440	33,259
8	99,82	0,352	24,955	99,819	0,362	24,954
10	99,86	0,274	19,972	99,87	0,253	19,974

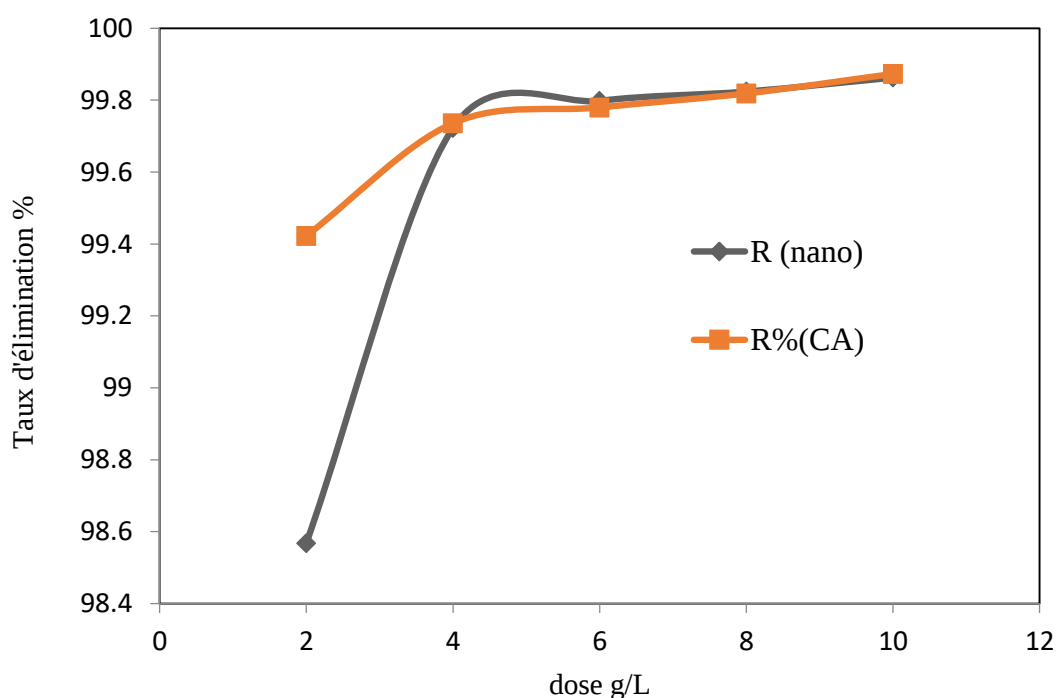


Figure III.3: Variation de taux d'adsorption des adsorbants en fonction de la dose

Le taux d'élimination augmente rapidement avec la dose de matériau au début, puis se stabilise pour les deux systèmes. Une dose de 2 g/L suffit pour atteindre quasiment l'efficacité maximale, au-delà de laquelle l'ajout de matériau n'apporte que peu d'amélioration. Ces résultats permettent d'identifier la dose optimale pour un rendement maximal tout en évitant un excès de matériau.

III.3.4.Effet du pH

Pour l'étude de l'effet du pH, des expériences d'adsorption ont été effectuées en mélangeant 0,05 g de chaque adsorbant avec 25 ml de concentration de 200 mg L⁻¹ d'une solution de Rhodamine B. Le pH des différentes solutions a été ajusté entre 2 et 10. Les solutions ont été agitées pendant 120 minutes à la température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.5 et dans les figures III.4 et III.5.

Tableau III.5: Résultat de l'effet de pH sur adsorption

Ph	Zn/Sn@CA			C.A		
	Taux (%)	Ceq (mg/l)	Quantité (mg/g)	Taux (%)	Ceq (mg/l)	Quantité (mg/g)
2	99,909	0,181	99,909	96,892	6,214	96,892
3	99,852	0,295	99,852	98,171	3,656	98,171
Sol=4,19	99,811	0,378	99,810	98,549	2,900	98,549
5	99,880	0,238	99,880	98,231	3,537	98,231
6	99,836	0,326	99,836	97,011	5,976	97,011
7	99,751	0,497	99,751	97,674	4,651	97,674
8	99,621	0,756	99,621	94,329	11,341	94,329
9	99,464	1,071	99,464	98,076	3,847	98,076
10	99,313	1,372	99,313	98,534	2,931	98,534

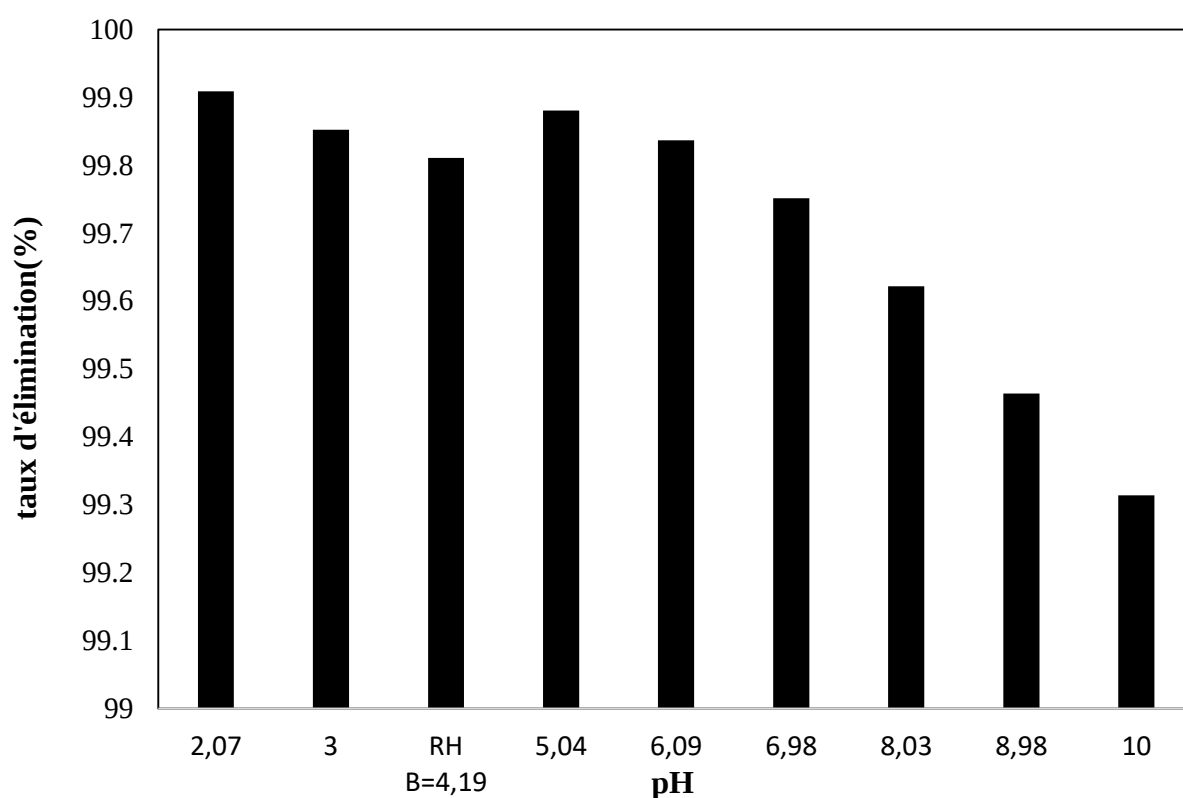


Figure III. 4: Variation de taux d'adsorption de Zn/Sn@CA en fonction de pH

Les résultats montrent que les nanoparticules assurent une très forte efficacité d'élimination du polluant pour l'ensemble des pH étudiés, avec des taux supérieurs à 99 %. Le rendement maximal est observé en milieu acide, particulièrement à pH 2, ce qui indique que les conditions acides favorisent le processus d'adsorption grâce à une meilleure interaction entre le polluant et la surface des nanoparticules.

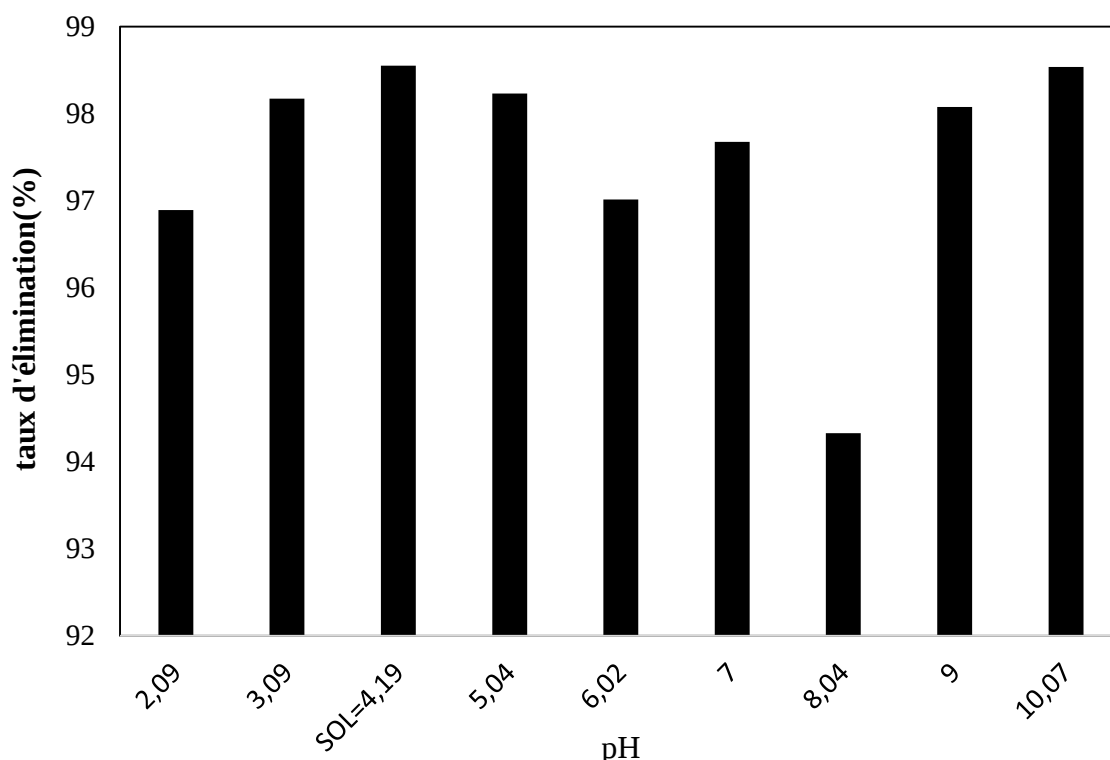


Figure III. 5: Variation de taux d'adsorption de C.A en fonction de pH

Les résultats montrent que l'adsorption du colorant par le C.A est relativement peu influencée par les variations de pH. Les différences observées restent faibles sur l'ensemble des conditions étudiées, ce qui indique que le processus d'adsorption reste stable malgré les changements du milieu. Cette faible dépendance au pH laisse penser que les interactions entre le colorant et la surface du matériau sont préservées aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique.

III.3.5. Etude thermodynamique de l'adsorption

L'effet de la température a été étudié dans une gamme comprise entre 25 et 40 °C. Pour cela, 0,05 g de chaque adsorbant ont été mélangés avec 25 ml d'une solution de Rhodamine B de

concentration 200 mg/L à pH optimal. Les mélanges ont ensuite été placés dans un bain thermostaté afin de maintenir la température constante. L'agitation a été assurée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée de 120 min. les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6 et dans la figure 8.

Tableau III.6: Résultat de la thermodynamique sur l'adsorption

T(K)	Zn/Sn@CA					C.A				
	Taux (%)	Ceq (mg/L)	1/t	Kd	Ln(kd)	Taux (%)	Ceq (mg/L)	1/t	Kd	Ln(kd)
299	99,122	1,755	3,033	56,461	4,033	99,893	0,2123	3,342	470,476	6,153
303	99,267	1,465	2,933	67,733	4,215	99,906	0,186	3,298	535,889	6,283
308	99,432	1,134	2,771	87,673	4,473	99,958	0,082	3,245	1206,375	7,095
313	99,554	0,890	2,597	111,767	4,716	99,971	0,056	3,193	1754,955	7,470

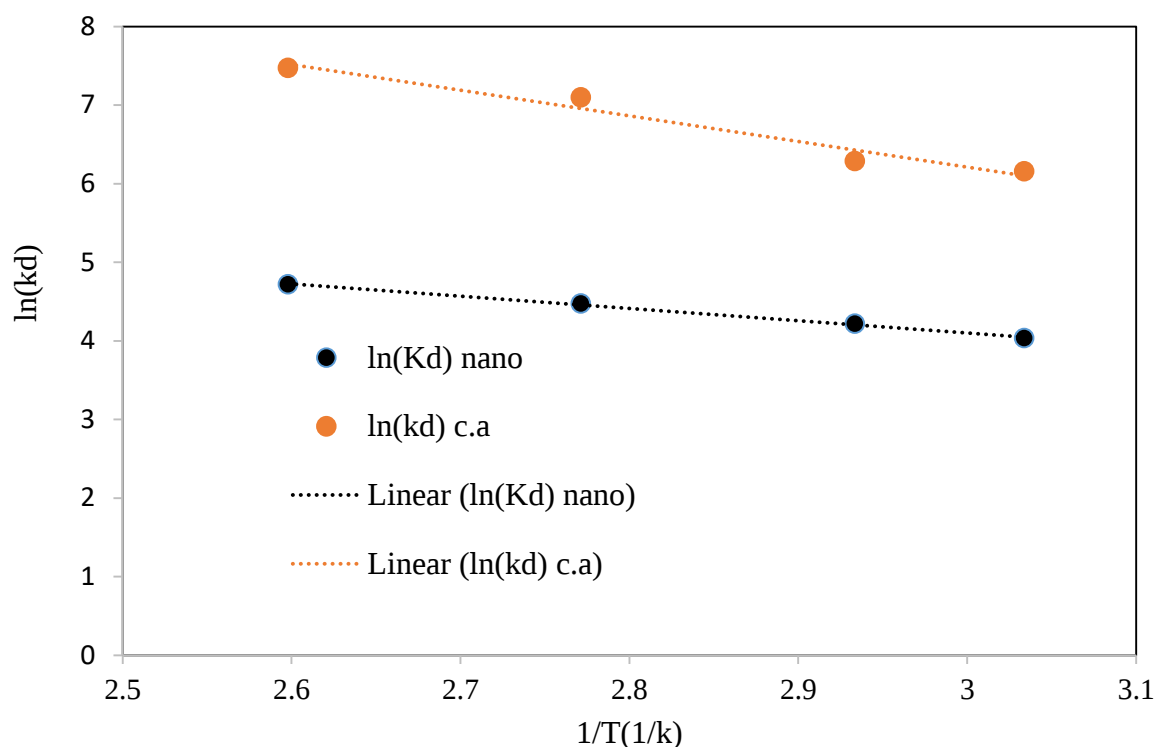


Figure III. 6: Représentation graphique des résultats de la thermodynamique d'adsorption

L'analyse de $\ln(Kd)$ en fonction de $1/T$ montre que le comportement des deux adsorbants suit une relation linéaire conforme au modèle d'Arrhenius. Le Zn/Sn@CA présente une pente plus faible, indiquant une faible sensibilité à la température, tandis que le C.A est légèrement plus influencé par les variations thermiques. Ces résultats suggèrent que le Zn/Sn@CA offre une

stabilité supérieure face aux changements de température, ce qui est avantageux pour des applications pratiques.

Tableau III.7: les paramètres thermodynamiques d'adsorption

	Zn/Sn@CA	CA
ΔH (KJ/mol)	13	79,5
Δs (J/mol.k)	73	316
ΔG (KJ/mol)	-11,05	-15,31

Les résultats thermodynamiques montrent que les valeurs de ΔH sont positives pour les deux adsorbants (13 KJ/mol pour Zn/Sn@CA et 79,5 pour CA), indiquant que le processus d'adsorption est endothermique.

III.3.6 Évaluation des isothermes d'adsorption de la Rhodamine B

Les valeurs de cette étude pour les différents adsorbants sont représentées graphiquement sur les figures ci-dessus

Tableau III.8: Paramètres de l'isotherme d'adsorption de la Rhodamine B (Zn/Sn@CA)

Concentration (mg/L)	Abs	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)	ceq/Qe (g/L)	log(ce)	log(Qe)
100	0,094	0,487	49,757	0,009	-1,081	1,696
200	0,016	0,082	99,958	0,0008	-0,706	1,999
300	0,038	0,196	149,901	0,001	0,657	2,175
400	0,877	4,541	197,729	0,022	0,923	2,296
450	1,62	8,389	220,805	0,037	1,155	2,344
500	2,76	14,293	242,853	0,058	1,512	2,385
550	6,29	32,573	258,713	0,126	1,752	2,412
600	10,92	56,551	271,725	0,208	-0,714	2,434

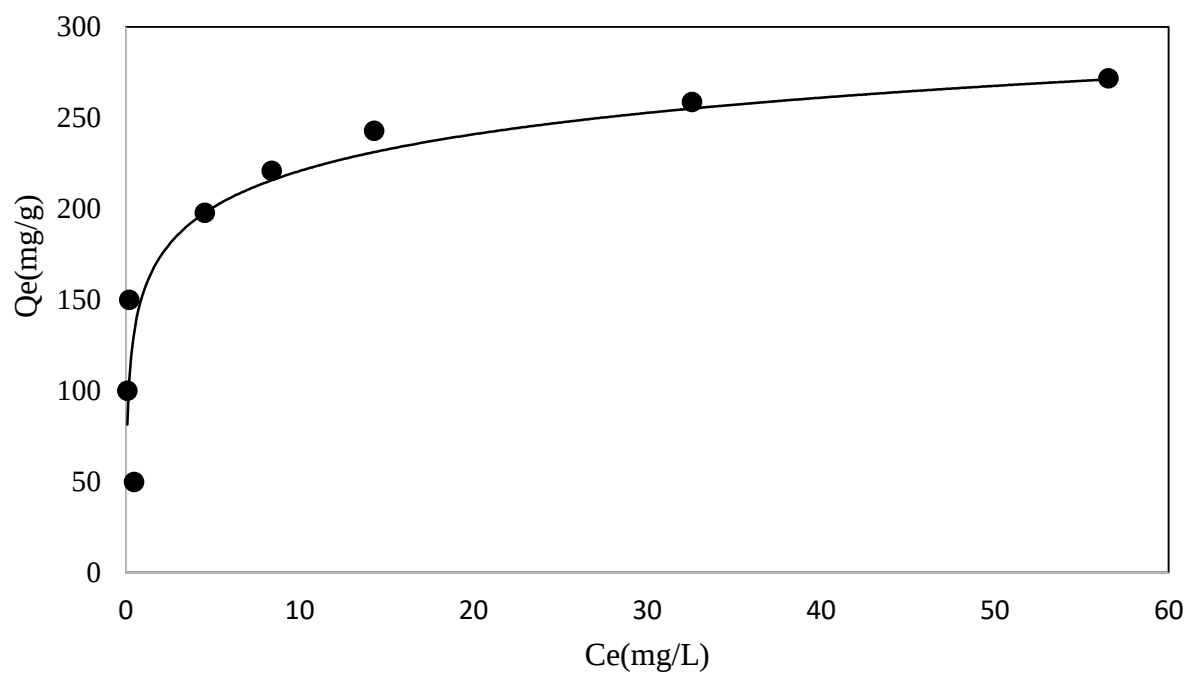


Figure III. 7: Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B par Zn/Sn@CA.

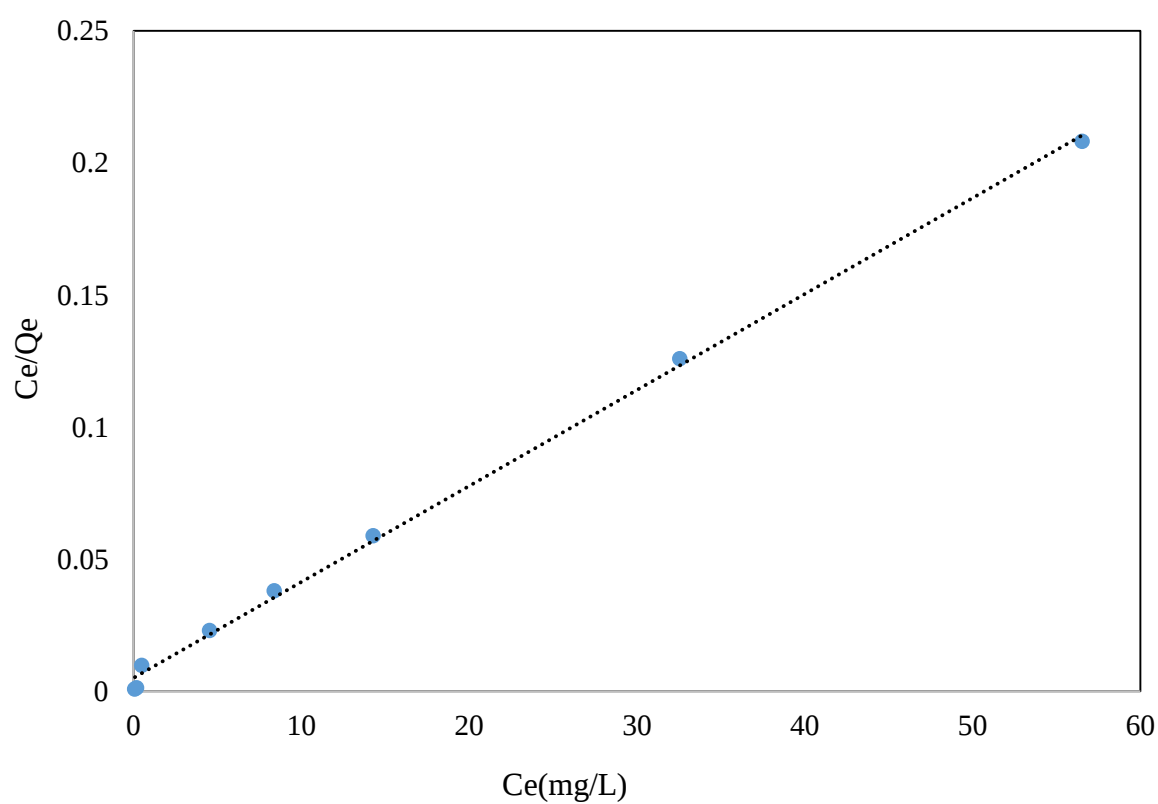


Figure III.8: Représentation linéaire du modèle de Langmuir.

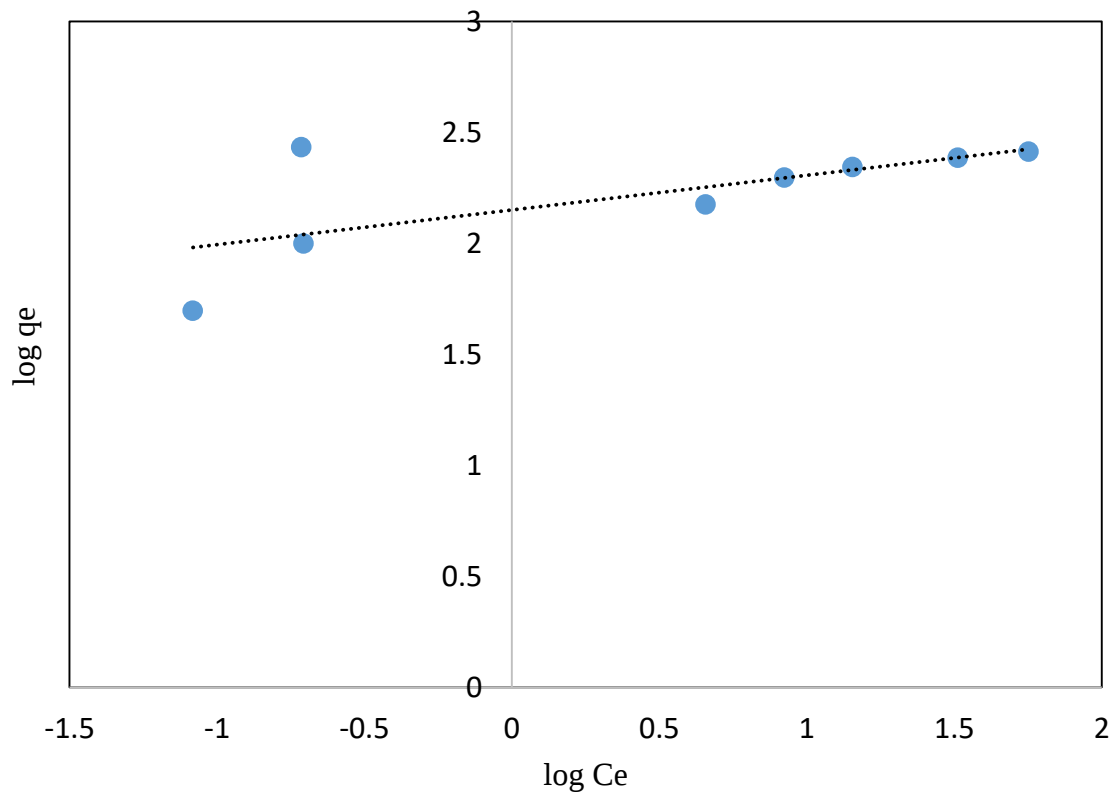


Figure III.9: Représentation linéaire du modèle de Freundlich.

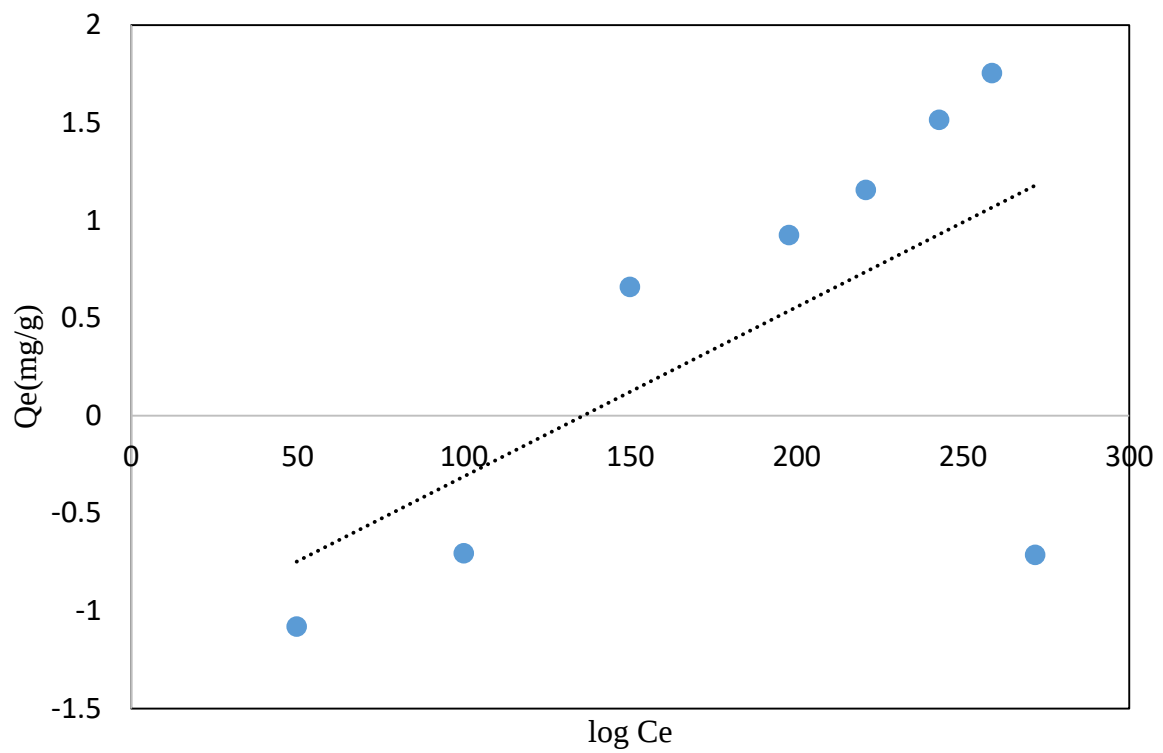


Figure III. 10: Représentation linéaire du modèle de Temkin.

Tableau III.9 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de la Rhodamine B (C.A)

ABS	ceq	x/m	ceq/Qe	log(ce)	log(Qe)
0,063	0,326	49,836	0,007	-0,486	1,697
0,09	0,466	99,766	0,005	-0,331	1,999
0,047	0,243	149,878	0,002	-0,613	2,176
0,044	0,227	174,886	0,001	-0,642	2,242
0,099	0,512	199,743	0,002	-0,290	2,300
2,31	11,962	219,019	0,054	1,077	2,340
2,87	14,862	242,568	0,061	1,172	2,384

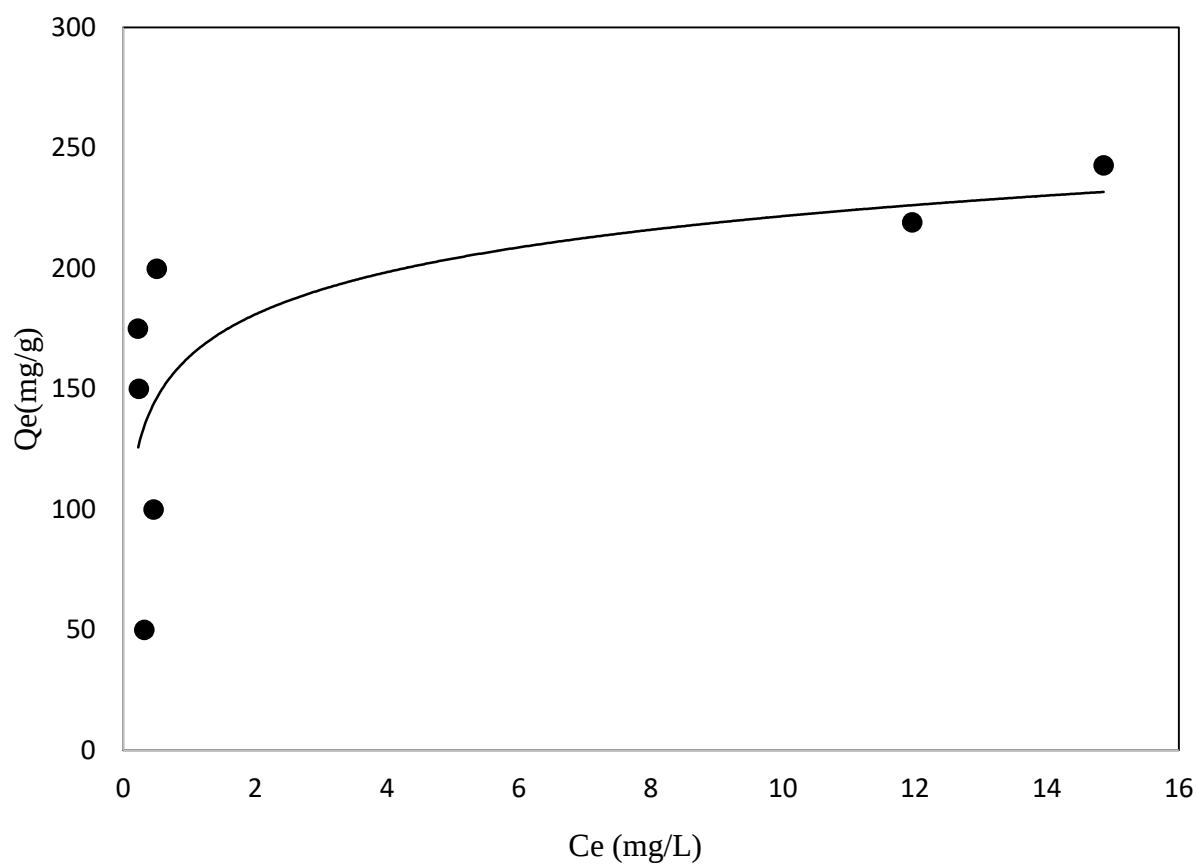


Figure III. 11: Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B sur C.A.

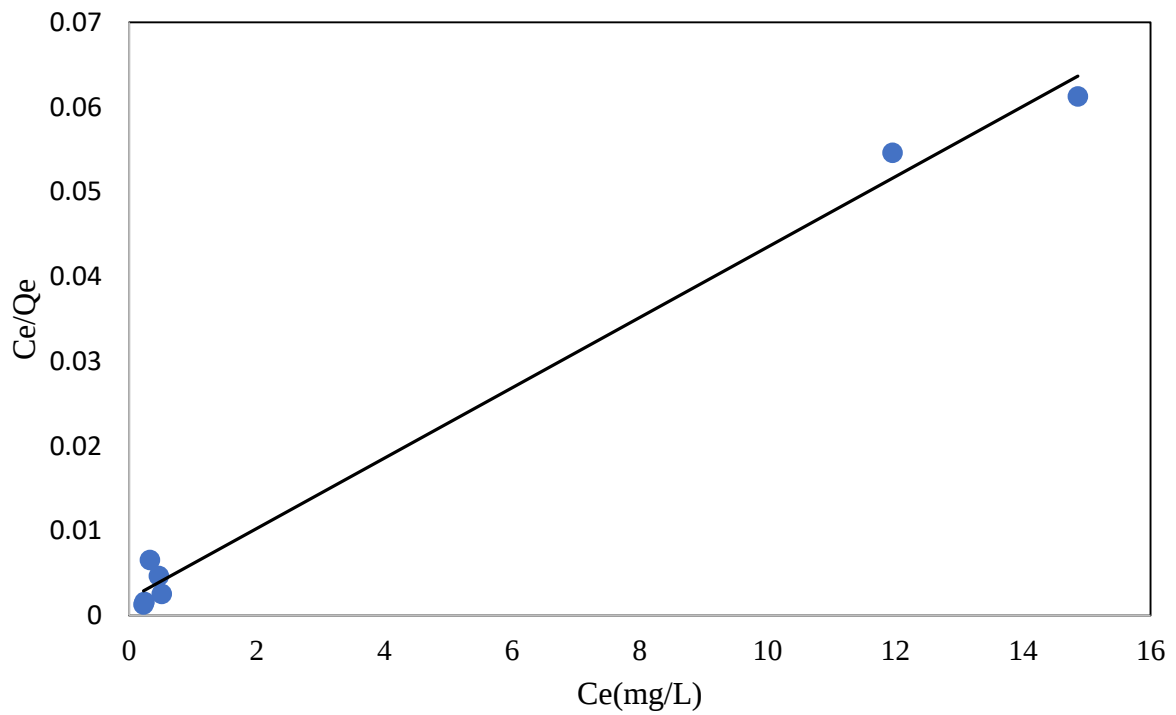


Figure III. 12: Représentation linéaire de modèle de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B sur CA.

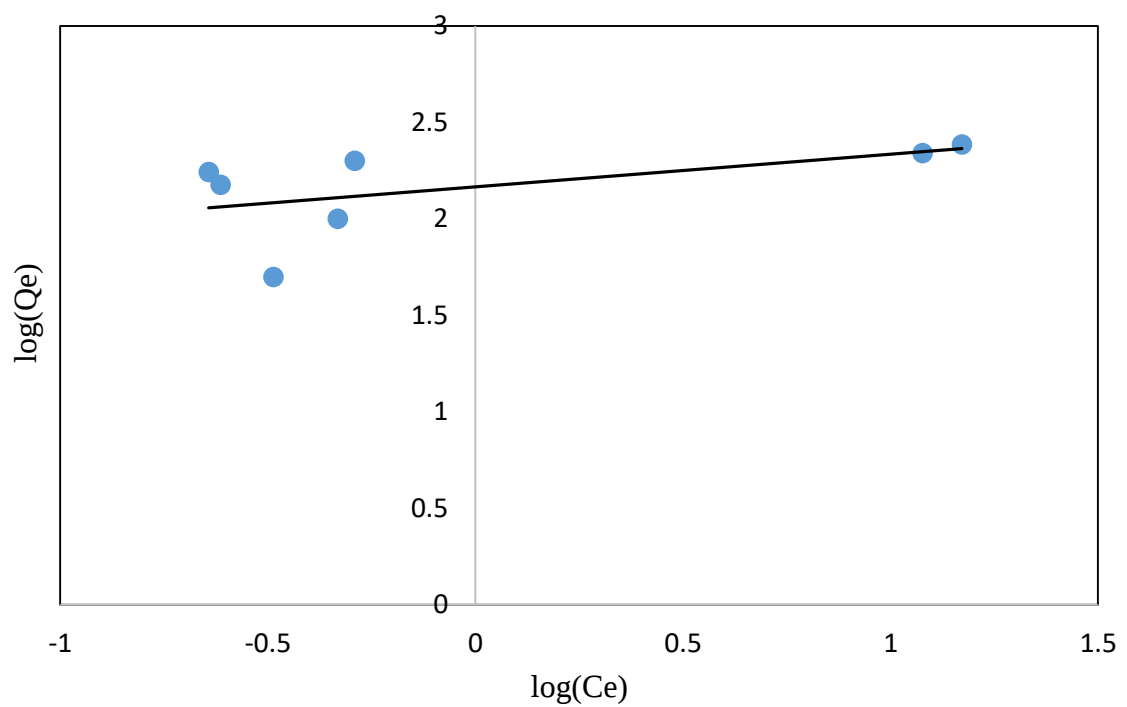


Figure III. 13: Représentation linéaire de modèle de Freundlich pour l'adsorption de la Rhodamine B sur CA.

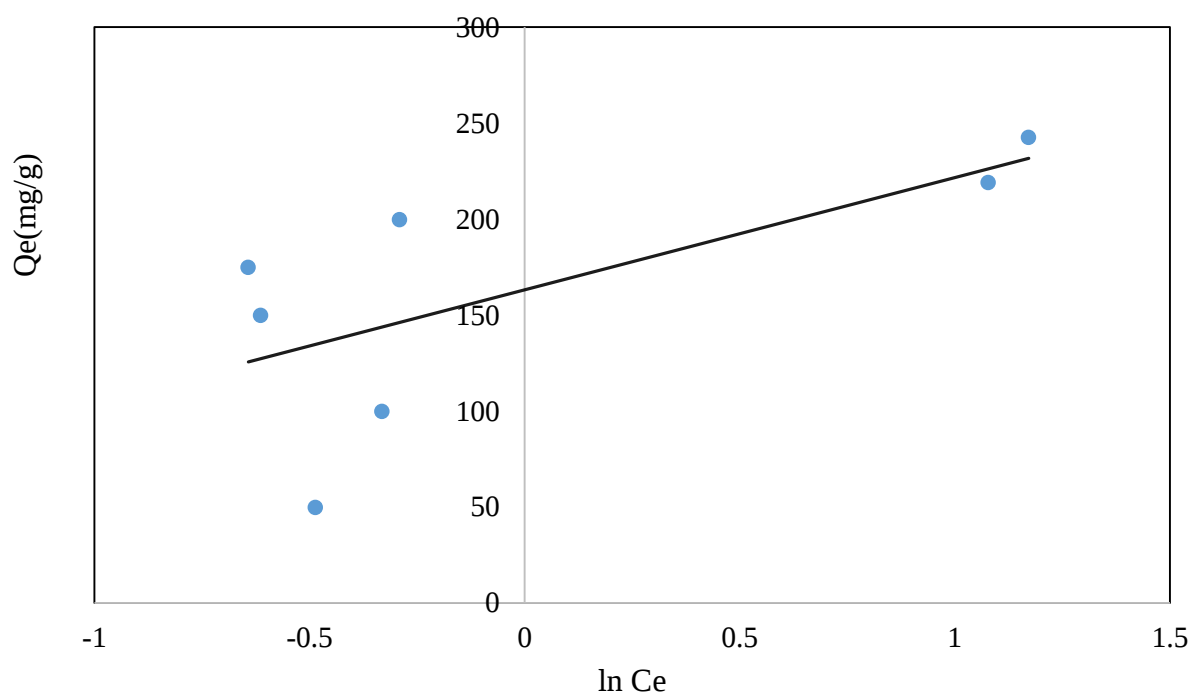


Figure III. 14: Représentation linéaire de modèle de Temkin pour l'adsorption de la Rhodamine B sur CA.

Tableau III.10: Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption.

	Zn/Sn@CA			C.A		
Langmuir	Q_{max}	$K_L(L/mg)$	R^2	Q_{max}	$K_L(L/mg)$	R^2
	277,78	0,72	0,998	250	2	0,993
Freundlich	n	$K_F(L/mg)$	R^2	n	$K_F(L/mg)$	R^2
	6,4	141,2	0,462	5,93	146,45	0,305
Temkin	$B_T(j/mol)$	$K_T(L/mg)$	R^2	$B_T(j/mol)$	$K_T(L/mg)$	R^2
	0,0272	1×10^{-63}	0,791	1,150	0,70	0,437

Les résultats montrent que les nanoparticules (Zn/Sn@CA) constituent le meilleur matériau adsorbant par rapport au C.A. En effet, elles présentent la capacité maximale d'adsorption la plus élevée ($Q_{max} = 277,78$) ainsi qu'un excellent coefficient de corrélation pour le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,998$) supérieur à celui du C.A ($R^2 = 0,993$). Cela indique une meilleure performance d'adsorption et une plus grande efficacité des nanoparticules dans la fixation de l'adsorbat.

III.3.7. Résultat de la caractérisation

III.3.7.1. Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser les performances des adsorbants. Il fournit une estimation de la surface spécifique totale disponible pour l'adsorption des composés de faible masse moléculaire [24]. on met 0,2 g de adsorbant dans un erlenmeyer avec 10 ml de HCl 5% (v/v) à l'aide d'un plaque chauffante pendant 30 s. ensuite on ajoute 100 ml de solution d'iode on agité pendant 30 s, puis on filtre la solution on prend 50 ml de filtrat et on dose avec la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à la disparition de la couleur .

$$Ind = \frac{[(V_{Blanc} - V_{test}) \times 12,693]}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad \text{III.1}$$

$$\text{ind}(\text{Zn/Sn@CA}) = \frac{[(54 - 43) \times 12,693]}{0,2} = 634,65$$

$$\text{ind}(\text{Zn/Sn@CA}) = 634,65 \text{ mg/g}$$

$$\text{ind}(\text{C. A}) = \frac{[(54 - 42) \times 12,693]}{0,2} = 761,58$$

$$\text{ind}(\text{C. A}) = 761,58 \text{ mg/g}$$

Les résultats de l'indice d'iode montrent que les adsorbants possèdent une bonne capacité d'adsorption et une microporosité développée.

III.3.7.2. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [25]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc est de placer 50 ml de solution de NaCl (0,01 M) en flacons et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl. On ajoute ensuite à chaque flacon 0,15 g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation pendant 72h, à température ambiante, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pHf} - \text{pHi})$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Les résultats obtenus pour le pHpzc sont illustrés graphiquement dans les figures suivantes:

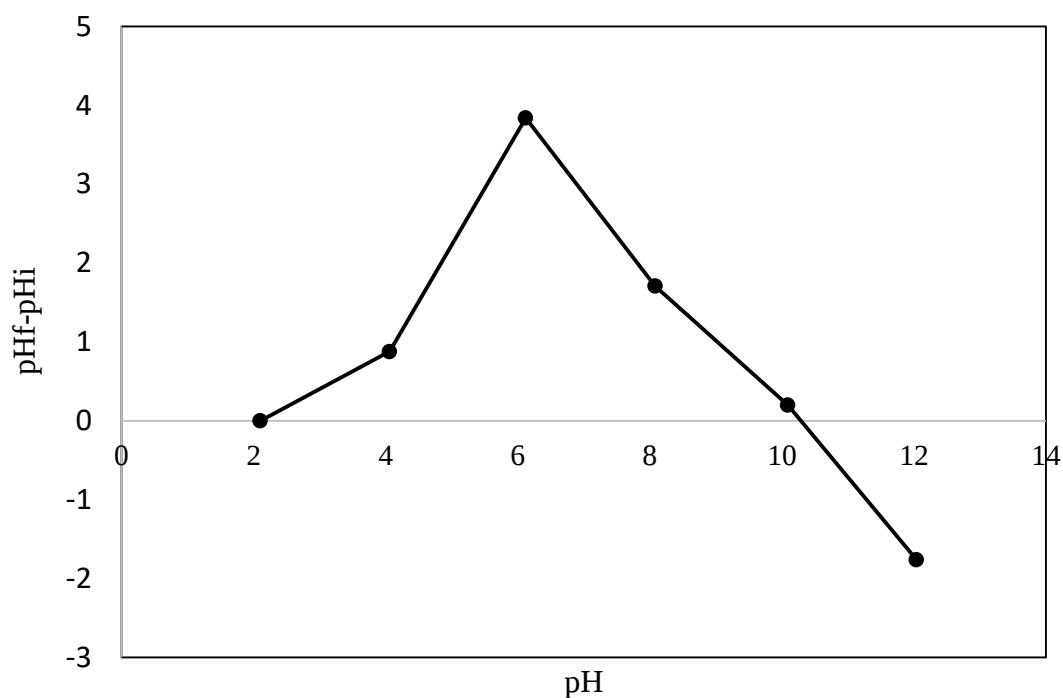


Figure III. 15: Courbe du pH_{pzc} pour Zn/Sn@CA.

Les résultats montrent que la charge de surface du matériau varie avec le pH du milieu. En dessous du point de charge nulle, la surface est principalement positive, favorisant l'adsorption des espèces anioniques. Au-delà de ce point, elle devient négative et favorise davantage l'adsorption des espèces cationiques. Ainsi, le pH joue un rôle important dans les interactions entre le matériau adsorbant et les espèces présentes en solution.

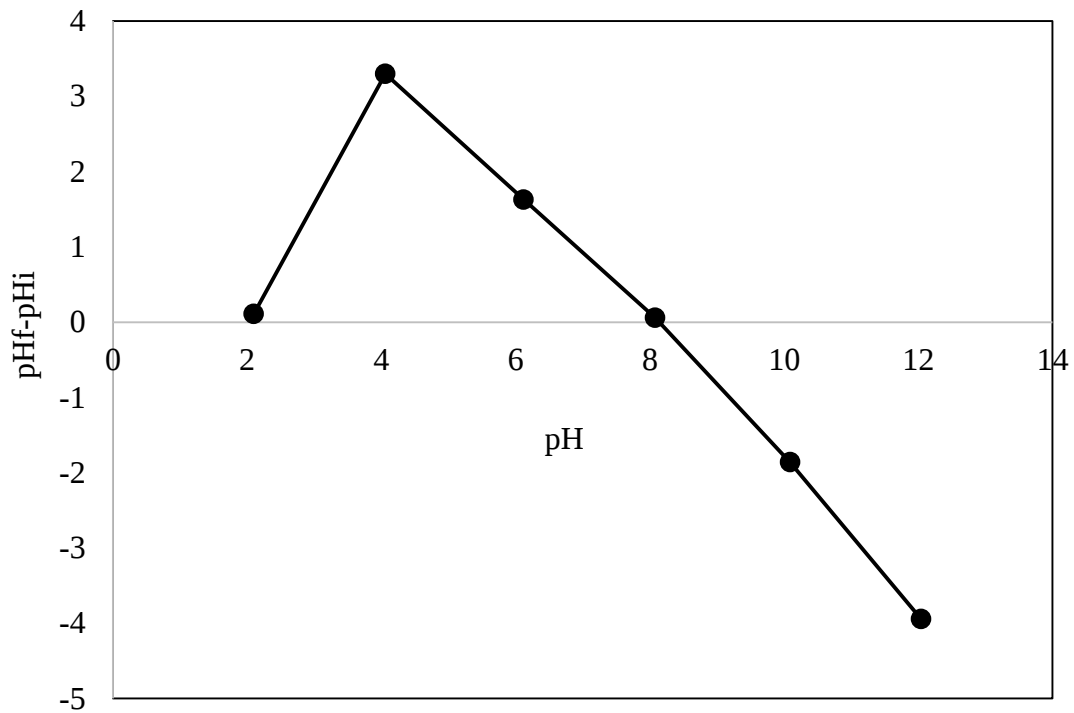


Figure III. 16: Courbe du pH_{fz} pour C.A.

Les résultats montrent que le phénomène étudié est favorable en milieu légèrement acide, avec une efficacité maximale observée à $\text{pH} = 4$ où la valeur de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ est la plus élevée. À partir de $\text{pH} 6$, cette différence diminue progressivement jusqu'à devenir nulle à $\text{pH} 8$, puis négative en milieu basique. Cela indique que les conditions basiques sont défavorables au système étudié, avec une forte diminution de l'effet à $\text{pH} 10$ et 12 . Ainsi, le milieu acide favorise le phénomène alors que le milieu basique réduit son efficacité et finit par inverser son comportement.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'élimination du colorant Rhodamine B par adsorption en utilisant un nano-adsorbant synthétisé par la méthode de co-précipitation ainsi que le charbon actif comme matériau de comparaison. L'objectif principal était d'évaluer l'efficacité des nanoparticules dans le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques.

Les résultats expérimentaux ont montré que le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH et la température. Le temps d'équilibre a été atteint après environ 120 minutes avec un taux d'élimination proche de 99 % pour les deux adsorbants. L'étude de l'effet de la dose a révélé qu'une concentration de 2 g/L représente la dose optimale pour obtenir un meilleur taux d'adsorption.

L'influence du pH a montré que le nano-adsorbant conserve une efficacité élevée dans une large gamme de pH, ce qui traduit une bonne stabilité du matériau. L'étude thermodynamique a également indiqué que les nanoparticules présentent une meilleure stabilité face aux variations de température par rapport au charbon actif.

L'analyse des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit le mieux les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,998$), ce qui indique une adsorption en monocouche sur des sites homogènes. De plus, les nanoparticules ont présenté une capacité maximale d'adsorption plus importante (277,78 mg/g) par rapport au charbon actif commerciale qui est confirmant ainsi leurs meilleures performances dans l'élimination de la Rhodamine B.

Les résultats obtenus démontrent que le nano-adsorbant synthétisé constitue un matériau efficace et prometteur pour le traitement des eaux polluées par les colorants organiques, grâce à sa grande capacité d'adsorption et sa bonne stabilité physicochimique.

Références

- [1]-Benhmeddjilal, A. (2012). *Analyse des aptitudes technologique de poudre de dattes (Phoenix dactylifera L) améliorées par la spiruline : Étude des propriétés rhéologiques*. Thèse de doctorat.
- [2]-Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G. (2002). *Applied Clay Science*, 20, pp. 295-300.
- [3]-Goudjil, R., A. Didi, and H. Nacer (2020). *Etude comparative de la dégradation de la Rhodamine B par différents semi-conducteurs*.
- [4]-Jeng, H. *Encyclopedia of cancer and society*, ed. Graham oomass., Los Angeles : Sage Publications Inc., (2007) 2, p : 695-697.
- [5]-DjidelTadjia.« *Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels* », Université Med-BOUDIAF d'Oran, Thèse magister.
- [6]-Zeyons, O. (2008). *Etudes des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement*. Thèse de doctorat : Physicochimie. France : l'Université Paris VI – Pierre et Marie Curie, p : 21.
- [7]-Gulati, S., Sachdeva, M., and Bhasin, K. (2018). "Various synthetic routes for the preparation of nanoparticles," in *AIP Conference Proceedings*.
- [8]-Benhmeddjilal,A.,2012- *Analyse des aptitudes technologique de poudre de dattes(Phoenix dactylifera L)améliorées par la spiruline : Étude des propriété rhéologiques*. Thèse de doctorat,
- [9]-A.KHOUALDI, A. MEDJANI master GENIE CHIMIQUE ; Adsorption du bleude méthylène par lecharbon actif et l'argile.
- [10]-Ghosh,D . Bhattacharyya,K.G.2002-Appl. Clay Sci., 20, 295-300.
- [11]-JENG H , *encyclopedia of cancer and society*, ed. Graham 37oomass., los angelus :sage publications inc., (2007)2,p : 695-697.
- [12]-Goudjil, R., A. Didi, and H. Nacer, *Etude comparative de la dégradation de la Rhodamine B pardifférents semi-conducteurs*. 2020.
- [13]-Anna-Karin Gustavsson- Emil Sch• uler, *Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO2Nanoparticle Composites*
- [14]-shi, j. and l. chen, *Determination of rhodamine b in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles*. *Analytical Methods*,2014. 6 : p. 8627.
- [15]-C. LAFLEUR, J.FORTIER, L.KHAROUNE, M. KHAROUNE, « *évaluationd'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles* », rapport commandité par la sodium(SOCIETE DE DEVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE MARICOLEINC) ; (février2008).

- [16]-Abdelbaki, R. 2010. —Étude de l'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. *Development* 134 (4) : 635–46.
- [17]-HUCHON R, activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médias) application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de doctorat UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON ;(2006).
- [18]-Dioum, A., 2013- Élimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux de type SBA-1, mémoire de magister Université Laval Canada.
- [19]-AKSAS H (2013). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [20]-Dada, A.O. et al. (2012), "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk."
- [21]-Halsey G.D. (1952). The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*.
- [22]-Zeyons, O., 2008. Études des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées et des bactéries de l'environnement. Thèse de doctorat : Physicochimie. France : l'université Paris VI – Pierre et Marie Curie, p : 21.
- [23]-S. Gulati, M. Sachdeva, and K. Bhasin, "Various synthetic routes for the preparation of nanoparticles," in *AIP Conference Proceedings*, 2018.
- [24]-DjidelTadjia. « Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels », Université Med-BOUDIAF d'Oran, Thèse magister, (2011)
- [25]-N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242.