

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

Thème

ÉLIMINATION DE LA POLLUTION ORGANIQUE
PAR UN MATÉRIAU ACTIVÉ PHYSIQUEMENT :
SUIVI PAR IR/UV-VIS

Présenter par : M^{me}. SAID Rachida

Devant le jury composé de :

Président : M. BOURAADA

Examineur : M^{me}. MESSOUDI

Encadreur : M. BOUACHERINE

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

DEDICACES

Ce travail est dédié à :

Mon cher père l'hadj HAMOU,

Décédé trop tôt, qui m'a poussé et motivé dans mes études, j'espère que du monde qui est sien maintenant il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.

Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

Ma très chère mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes cotés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A mes chères sœurs

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères,

Pour leur appui et leur encouragement,

Spéciale dédicace à mon mari,

Pour son soutien, ses conseils, sa tolérance, sa patience et sa confiance envers moi.

À mon cher petit neveu AMIR

À mon beau frère Abdelkader El Amine

Pour tout son aide.

À ma meilleure Amie BESMA,

Je te remercie pour ton soutien continu. Je suis chanceuse de t'avoir à mes côtés. Puisse-tu trouver dans ce travail le témoin de mon amour et de mon affection.

À ma chère Amie Aouda,

Je n'aurais jamais pu réaliser cette étude sans ton soutien moral, ta gentillesse et ta bonne humeur.

À tous les étudiants de ma promotion.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

SAID Rachida

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toute ces années.

Je remercie mon encadreur Monsieur B. BOUACHERINE d'avoir accepté diriger et me guider durant la période de mon stage. Sa sincérité, sa passion du travail et sa gentillesse m'ont permis d'aboutir à ce modeste travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur A. BENTOUAMI pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire de valorisation des matériaux à l'université de Mostaganem.

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques constructifs pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions d'améliorer davantage ce travail.

J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à tous ceux qui ont de près ou de loin contribué à l'élaboration de ce travail.

Liste des tableaux

<u>Tableau A.1</u> : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement...	6
<u>Tableau B.1</u> : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	12
<u>Tableau 1</u> : bandes d'absorption infrarouge et leurs groupes fonctionnels correspondant des 2 adsorbants.....	23
<u>Tableau 2</u> : propriétés physiques et chimique du Carmin Indigo et Bleu d'Evans.....	23
<u>Tableau 3</u> : Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination des 2 colorants par MN105.....	29
<u>Tableau 4</u> : Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination des 2 colorants par MNP.....	29
<u>Tableau 5</u> : Valeurs des paramètres des modèles Freundlich appliqués à l'élimination des 2 colorants par MN105.....	32
<u>Tableau 6</u> : Valeurs des paramètres des modèles Freundlich appliqués à l'élimination des 2 colorants par MNP.....	32

Liste des figures

Figure C.1 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.....	13
Figure C. 2 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.....	14
Figure C.3 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur.....	17
Figure1 : Spectre IR du matériau MN105.....	22
Figure 2 : Spectre IR du matériau MNP.....	22
Figure 3 : Courbe d'étalonnage du Carmin Indigo.....	25
Figure 4 : Courbe d'étalonnage du Bleu d'Evans.....	25
Figure 5 : l'effet de temps de contact sur l'élimination du colorant carmin indigo sur les deux matériaux.....	26
Figure 6 : l'effet de temps de contact sur l'élimination du colorant Bleu d'Evans sur les deux matériaux.....	27
Figure 7 : Modèles cinétiques pseudo-seconds ordres de l'élimination du colorant Carmin Indigo sur les deux matériaux.....	28
Figure 8 : Modèles cinétiques pseudo-seconds ordres de l'élimination du colorant Bleu d'Evans sur les deux matériaux.....	28
Figure 9 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour les deux matériaux avec le Carmin Indigo.....	31
Figure 10 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour les deux matériaux avec le Bleu d'Evans.....	31

Liste des figures

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale01

Chapitre I :

Partie A :

Introduction.....03

A.1.Les détergents03

A.2.Les pesticides03

A.3. Les métaux lourds04

A.3.1.Mercure05

A.3.2.Cadmium05

A.3.3.Plomb.....05

A.4.Utilisations des métaux lourds06

A.5.Effets indésirables des métaux lourds06

A.5.1.Conséquences sur la santé06

A.5.2. Conséquences sur l'environnement.....07

A.6. Généralités sur les colorants07

A.6.1. Définition07

A.6.2. Nature des colorants07

1) Colorants naturels	07
2) Colorants synthétiques	08
A.6.3. Classification des colorants	08
A.6.3.1. Classification chimique	08
1) Colorants anthraquinoniques	08
2) Colorants azoïques	08
A.6.3.2. Classification tinctoriale	09
A.6.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau	09
1) colorants cationiques ou anioniques.....	09
2) colorants basiques ou cationiques	09
3) colorants à complexe métallique	09
I.6.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau	09
Partie B :	
B.1.L'élimination par précipitation chimique	10
B.2.L'élimination par échange ionique	10
B.3.L'élimination par adsorption	10
B.3.1.Adsorption	10
B.3.1.1. Définition	10
B.3.1.2. Principe	11
B.3.1.3. Les différents types d'adsorption	11
B.3.1.3.1. Adsorption chimique	11
B.3.1.3.2. Adsorption physique.....	11

B.3.1.4 Paramètres d'adsorption physique et chimique	12
--	----

B.3.1.5. Cinétique d'adsorption.....	12
--------------------------------------	----

Partie C :

C.1.La spectroscopie Infrarouge	13
---------------------------------------	----

C.1.1. Introduction	13
---------------------------	----

C.1.2. Historique	13
-------------------------	----

C.1.3.Types de spectromètres	13
------------------------------------	----

C.1.3.1.Spectromètres dispersifs	13
--	----

C.3.2. .Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR).....	14
---	----

C.1.3.3. Fonctionnement du spectromètre FT-IR.....	14
--	----

C.1.3.4.Les applications industrielles.....	15
---	----

C.1.4. Les informations obtenues à partir des spectres FT-IR.....	15
---	----

C.2.La spectroscopie UV-VISIBLE	15
---------------------------------------	----

C.2.1.Définition	15
------------------------	----

C.2.2.Les spectres dans l'UV / visible	16
--	----

C.2.3.L'absorption	16
--------------------------	----

C.2.4.Le matériel	16
-------------------------	----

Chapitre II :

I. L'étude cinétique	18
----------------------------	----

I.1. Modèles cinétiques	18
-------------------------------	----

I.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	18
---	----

I.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	18
--	----

I.2 Les isothermes d'adsorption	19
---------------------------------------	----

I.2.1	Modèle de Freundlich	20
I.2.2	Modèle de Langmuir	20
II.	Procédure expérimental	21
II.1	Préparation des matériaux	21
II.2	Modification par activation physique	21
II.3	Analyse spectroscopique FTIR	21
II.3.1	Protocole expérimental	21
II.3.2.	Résultats de l'analyse IFTR	22
II.4.	Propriétés Physiques et Chimiques des colorants utilisés	23
II.5.	Préparation des solutions	24
II.5.1.	Etablissement des courbes d'étalonnage des deux polluants	24
II.5.2.	La loi de Beer-Lambert	24
III.	Etude de l'élimination des colorants par les deux matériaux	26
III.1.	Etude de la cinétique	26
III.1.1.	Mode Opérateur	26
III.2.	Temps de contact	26
III.3.	Modélisation de la cinétique	27
III.4.	Les Isothermes d'adsorption	34
III.4.1.	Mode Opérateur	30
III.4.2.	Modèle de Freundlich	30
	Conclusion générale	33
	Références bibliographiques	34

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution est un sujet de débat constamment au niveau des institutions internationales notamment les organisations continentales ce qui a poussé les communautés scientifiques à chercher perpétuellement pour une résolution durable du problème en courant toujours derrière le score infime de la dépollution.

Cette pollution prend de plus en plus l'ampleur sous les contraintes et les besoins de consommation démesurés de la population.

La pollution est l'effet direct de l'activité industrielle moderne se caractérisant par les déchets déversés, ces déchets sont de type gazeux, liquides et solides véhiculent certains éléments toxiques nuisant la nature dans laquelle vivent les êtres vivants.

Pour une meilleure qualité de vie de tous les êtres vivants sur terre les instances internationales en particulier la communauté scientifique dont les chercheurs ne cessent de plaider pour des remèdes quasi définitifs afin de préserver l'écosystème et protéger l'environnement.

Les sous-produits de la matière première utilisés lors de la synthèse et fabrication issue de l'activité industrielle pour la plupart des cas sont ni récupérés ni recyclés, ainsi Les éléments polluants sont introduits de manière imposante dans l'environnement.

Ces polluants sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants, métallique, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer, même à l'état de traces, peuvent entraîner des effets néfastes [1].

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne quant à elles ne fixent pas de lois en la matière mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA) [2].

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été proposées et utilisées demeurent vaines et parfois couteuses.

Ces dernières années certains chercheurs ont opté a une remédiation de cette situation en appliquant des techniques biologiques afin d'éliminer les colorants. Mais ces méthodes n'ont pas donné de bons résultats [3, 4]. Par contre les techniques d'adsorption ont donné de

INTRODUCTION GÉNÉRALE

bons rendements d'élimination des molécules organiques, notons par ailleurs que le charbon actif a été largement utilisé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques [5, 6].

Notre travail comporte deux chapitres, le premier est subdivisé en trois parties théoriques consacré aux généralités de la pollution et les méthodes d'élimination ainsi que le rôle de la spectrophotométrie, le second chapitre repose sur les expériences visant l'élimination de la pollution organique en choisissant deux colorants modèles tels que Carmin Indigo et le Bleu d' Evans, une étude comparative a été effectuée pour la fixation de ces deux colorants sur un matériau d'origine végétale brut et modifié .

Chapitre I

GENERALITES SUR LA POLLUTION,
SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

Partie A : Généralités sur la pollution

Introduction

La pollution chimique est engendrée par des rejets de produits chimiques à la fois d'origine industrielle et domestique. Elles peuvent résulter notamment de l'utilisation de pesticides, de détergents ou encore de métaux lourds.

A.1. Les détergents :

Un détergent est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. Toutefois ces derniers ne sont pas sans conséquences. Les plus nocifs sont les détergents anioniques qu'on retrouve dans certaines lessives.

Les phosphates constituent un des ingrédients les plus utilisés et les plus abondants dans les détergents domestiques et industriels. Ils ont pour fonction de réduire la dureté de l'eau afin de permettre un nettoyage efficace par les détergents.

Les phosphates sont des nutriments essentiels comme le montre leur utilisation dans les engrais. La principale préoccupation relative à l'utilisation des phosphates dans les détergents est qu'elle peut conduire à un excès de nutriments dans l'environnement aquatique ce qui, à son tour, peut provoquer des problèmes d'eutrophisation. Les inconvénients principaux de l'eutrophisation sont la diminution de la biodiversité et de la qualité de l'eau en tant que ressource. On constate notamment : l'augmentation du volume d'algues, l'augmentation de la biomasse du zooplancton gélatineux, la dégradation des qualités organoleptiques de l'eau, l'envasement plus rapide, et apparition de vase putride, sombre et malodorante, le développement de phytoplancton toxique, le développement de pathogènes par diminution de la pénétration des UV qui ont un pouvoir désinfectant, la diminution de l'indice biotique et enfin une perte de biodiversité dans les milieux aquatiques.

A.2. Les pesticides :

Le terme "pesticide" est une appellation générique couvrant toutes les substances ou produits qui éliminent les organismes considérés comme nuisibles, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou dans d'autres applications.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

Ce sont des poisons destinés à tuer les herbes (herbicides), les insectes (insecticides), à lutter contre les maladies (fongicides), ou à se débarrasser de divers animaux jugés nuisibles (souricides, ...). Les pesticides se retrouvent partout : dans nos aliments, dans l'eau des rivières et dans l'eau souterraine, dans l'air, dans les sols, dans la biomasse vivante et morte, dans le sang et le lait maternel... Ils représentent par conséquent un danger pour l'homme mais aussi pour l'environnement.

Leurs utilisations peuvent être très diverses, depuis les applications au champ, jusqu'au désherbage des parcs, trottoirs et voies ferrées, la désinfection des silos, le traitement des jardins d'amateurs et des espaces verts. Il faut également souligner l'existence des "biocides", pesticides réservés à des usages domestiques tels la destruction des rats, souris, blattes, mites ou encore la protection des bois contre les champignons ou les termites.

A.3. Les métaux lourds :

Les métaux lourds sont des métaux dont le numéro atomique est supérieur à 20. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». On assimile souvent métaux lourds à métaux toxiques, mais ce n'est pas toujours le cas : des éléments comme le cuivre, le zinc, le cobalt sont des métaux lourds indispensables au métabolisme de certains organismes. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge... Les métaux lourds les plus toxiques sont le mercure, le plomb, le cadmium, le titane et le chrome.

Les métaux lourds sont des polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). Le degré de toxicité, le taux d'accumulation de ces éléments mais aussi le taux d'excrétion de ces polluants dépendent de leurs formes physico-chimiques, de leur concentration mais aussi de l'espèce étudiée et surtout de son stade de développement. Les facteurs physiques et chimiques (température, pH , DCO ,..) du milieu peuvent influencer la toxicité des éléments.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

A.3.1.Mercure :

Le mercure est un métal très réactif au milieu dans lequel il se trouve (température, composition chimique...). Il peut se lier dans l'organisme aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...) modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques. Il peut par exemple s'associer aux acides aminés soufrés, comme la cystéine, en formant des ponts disulfures. Le mercure va se greffer aux protéines sur le lieu même de leur synthèse (le Réticulum Endoplasmique Granulaire) en obstruant les membranes et en formant des mercaptides avec les protéines sulfurées. Le mercure est un polluant majeur pour l'atmosphère et le milieu aquatique.

A.3.2.Cadmium :

Le cadmium est très peu répandu dans la nature et habituellement associé au zinc. Il provient des mines de zinc et de plomb, des raffineries de pétroles, des cimenteries, de la métallurgie. Le cadmium provient également des engrais phosphatés, des insecticides, des solvants, des corps gras et des parfumeries. Sa concentration dans le milieu marin est variable, faible loin des côtes et parfois très importantes dans les eaux littorales. Dans l'eau de mer, la quasi-totalité du cadmium est retrouvée sous forme de chlorure de cadmium. Les sédiments côtiers en renferment de grande quantité, notamment au niveau des estuaires où une baisse de la salinité favorise la prise de cadmium par les coquillages bivalves et les crustacés.

On le retrouve à faible concentrations dans le plancton, il s'accumule via le phénomène de bioaccumulation dans les organismes qui se nourrissent de planctons. Les impacts du cadmium sont variables : troubles osseux (par action sur le métabolisme du calcium), troubles de la reproduction, perturbations respiratoires, changement de la composition sanguine, accumulation dans le système rénal.

A.3.3.Plomb :

Le plomb provient essentiellement de l'atmosphère : fumées d'échappement, fonderies, incinérations... Le plomb provoque des effets divers tels que l'altération au niveau cellulaire (altération des membranes), le blocage de la reproduction, des troubles de l'appareil respiratoire (altération des branchies et des cellules sanguines), des modifications du

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

métabolisme des glucides, des effets sur le système nerveux (saturnisme) et une modification du développement embryonnaire[7].

A.4.Utilisations des métaux lourds :

Tableau A.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [8].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (Pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Mn, Zn
Agents et catalyse	Ni, Hg, Sn, Pb, Cu
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Bijouterie	Au, Ag
Textiles	Cr, Fe, Al

A.5.Effets Indésirables des métaux lourds :

A.5.1.Conséquences sur la santé :

Les métaux lourds se stockent principalement dans les os, le foie, les reins et le cerveau. "Chez l'homme, ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires. Certains, comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes" explique le ministère de l'Ecologie. Une exposition à de fortes doses de métaux lourds est donc impliquée dans de nombreuses pathologies sévères comme la sclérose en plaque, les maladies neurodégénératives (maladie d'Alzheimer et de Parkinson), les cancers du poumon, des voies respiratoires et digestives ou encore l'insuffisance rénale. Ils pourraient même jouer un rôle dans le déclenchement de troubles psychologiques et neurologiques comme l'autisme.[9]

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

A.5.2. Conséquences sur l'environnement :

Les métaux lourds peuvent avoir de nombreuses conséquences négatives sur l'environnement s'ils sont mal utilisés. Par exemple, si nous utilisons trop d'engrais minéraux, à long terme, les sols pourraient devenir de plus en plus acides. Et l'acidité, ce n'est pas la condition idéale pour cultiver quelque chose. Lorsque les métaux lourds ne sont pas absorbés par les sols, ils peuvent se retrouver dans des nappes phréatiques, dans des cours d'eau, et alors, ils peuvent contaminer de nombreuses plantes. Lorsque la contamination d'une plante est trop grande, elle nuit non seulement aux propriétés alimentaires, mais aussi à la production de la plante. Puis, ces contaminations mènent finalement à l'intoxication des animaux ou des humains. [10]

A.6. Généralités sur les colorants :

A.6.1. Définition :

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, il peut être sous forme organique insaturé et aromatique.

Les matières colorantes primitives étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [11].

A.6.2. Nature des colorants :

Les colorants sont des composés chimiques naturels ou synthétiques, en grande partie organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support, appliqués sur ce dernier dépendant de certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

1) Colorants naturels :

Il existe seulement quelques colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

Il existe deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau

2) Colorants synthétiques :

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

A.6.3. Classification des colorants :

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...).

A.6.3.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore. Il est à signaler que le colorant anthraquinoniques faisant objet de cette étude.

1) Colorants anthraquinoniques :

Du point de vue commercial, ils sont plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino[12].

2) Colorants azoïques :

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté qui s'avère être stable comme colorants de textile [13]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [14].

En plus de ces colorants il y'a ceux du diphenylméthane, du triphenylméthane, indigoïdes, nitrés et nitrosés.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

A.6.3.2. Classification tinctoriale :

A.6.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau :

1) colorants cationiques ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [15,16].

2) colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [17,16].

3) colorants à complexe métallique :

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium [16].

A.6.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau :

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [18,19].

Partie B : Méthodes de traitement des polluants

B.1.L'élimination par précipitation chimique :

La neutralisation du pH des eaux résiduaires a deux objectifs :

- ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH compatible avec les conditions de rejet dans le milieu réceptacle.

-Transformer les ions métalliques en solution en composés insolubles, ce qui permet alors leurs séparations ultérieures après décantation et filtration [20].

La neutralisation des eaux provoque la précipitation de certains ions métalliques sous forme de composés peu solubles (souvent des hydroxydes) alors qu'ils ne sont pas présents sous forme d'ions complexes. Dans ce cas, il est nécessaire, avant neutralisation, de détruire les complexes métalliques par oxydation. La précipitation des métaux présents dans les effluents acides est effectuée le plus souvent à l'aide de la chaux ou de la soude, cette précipitation peut également se faire par d'autres réactifs sous forme de carbonates et des sulfures [21].

B.2.L'élimination par échange ionique :

L'échange ionique est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution (liquide) peuvent être fixés sur un matériau solide à la place d'une quantité équivalente d'ions de même charge relargués par le support. Lorsque les ions échangés sont de charges positives, ainsi le matériau sera appelée cationique et anionique dans le cas contraire.

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles ayant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques susceptibles d'échanger, sans qu'il y ait une modification apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation des ions négatifs ou positifs fixés sur ces groupements qui se trouvent à leur contact [20].

B.3.L'élimination par adsorption :

B.3.1 Adsorption :

B.3.1.1. Définition :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [22]. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond à une concentration bien déterminée du soluté [23].

B.3.1.2. Principe :

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour récupérer les molécules indésirables de fluide (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [24].

L'affinité de l'adsorbat vers l'adsorbant est due à deux types de liaisons : chimique ou physique et on parle alors de chimisorption ou physisorption [25].

B.3.1.3. Les différents types d'adsorption :

D'après le principe de l'adsorption on distingue deux types d'adsorption :

B.3.1.3.1. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique, aussi appelée chimisorption, met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [26].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

B.3.1.3.2. Adsorption physique :

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [27, 28]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [27].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

B.3.1.4. Paramètres d'adsorption physique et chimique :

Tableau B.1 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [29].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

B.3.1.5. Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [30,31].

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

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

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

Partie C : Spectroscopie :

C.1. La spectroscopie Infrarouge :

C.1.1. Introduction :

Les spectromètres FTIR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. L'introduction de l'interféromètre de Michelson en spectroscopie IR a élargi considérablement les domaines d'application.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le signal mesuré est un interférogramme. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de fourrier [32].

C.1.2. Historique :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

Les techniques d'analyses par Infrarouge à Transformée de Fourier ont fait leurs premiers pas au début des années 70[33].

C.1.3. Types de spectromètres :

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde [34].

C.1.3.1. Spectromètres dispersifs :

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure C.1.

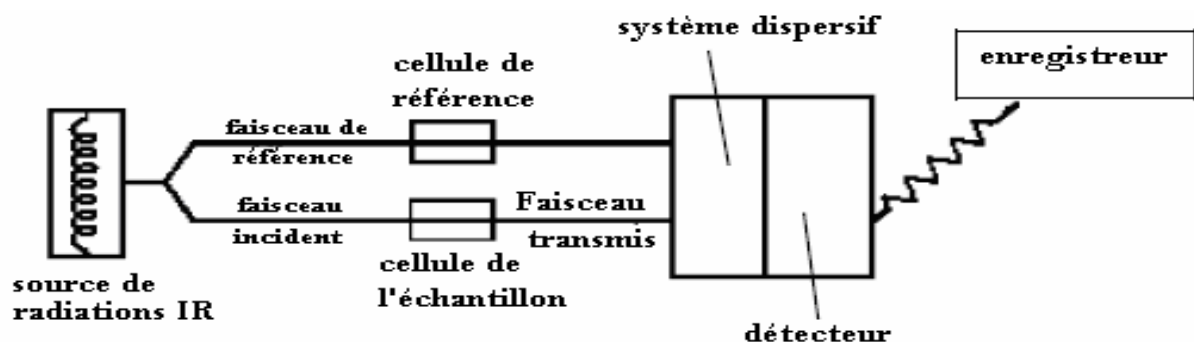


Figure C.1 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface). Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I = f(\nu)$. Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples) [35].

C.3.2. Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR) :

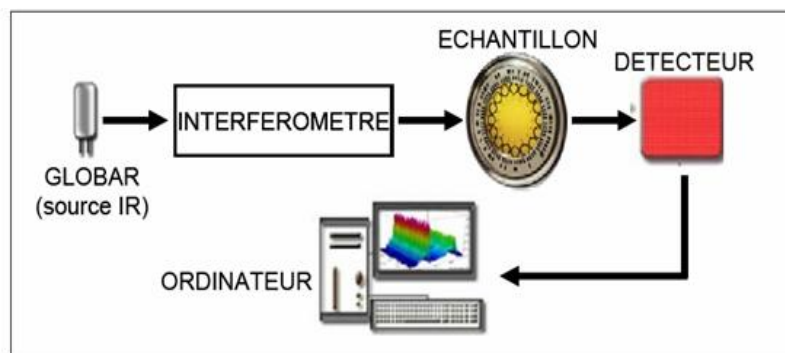


Figure C.2 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR.

Un spectromètre à transformée de Fourier comporte essentiellement cinq parties (**Figure C.2**) :

- Une source lumineuse,
- Un dispositif permettant de générer les interférences (l'interféromètre).
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant du mode des mesures et de la nature de l'échantillon.
- Un détecteur ou capteur photosensible : les détecteurs les plus utilisés sont : les détecteurs(DTGS) et les détecteurs (MCT) à l'azote liquide.
- Le convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique [36].

C.1.3.3. Fonctionnement du spectromètre FTIR :

Dans tous les spectromètres FTIR, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi vers l'échantillon qui absorbe une partie de

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

l'énergie incidente, le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en un signal électrique. Le signal apparaît comme un interférogramme, il représente la signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences de faisceau, il est ensuite converti en spectre infrarouge par l'opération mathématique de transformée de Fourier [37]

C.1.3.4. Les applications industrielles :

La Spectroscopie FTIR est largement utilisée en raison de sa fiabilité et sa polyvalence d'analyser de nombreux types des échantillons. Le spectromètre FTIR est souvent le premier instrument utilisé pour identifier un polymère ou un composé organique inconnu. Dans les industries de raffinages et pétrochimiques, la spectroscopie FTIR permet d'identifier les résines, les résidus, les aromatiques etc. [38].

C.1.4. Les informations obtenues à partir des spectres FTIR :

Les informations obtenues à partir des spectres FTIR peuvent être quantitatives et qualitatives :

- Informations quantitatives : Par l'application de la loi de Beer Lambert
- Informations qualitatives : L'analyse qualitative des spectres infrarouge permet d'identifier les groupements fonctionnels et de faire des assignations vibrationnelles.

C.2. La spectroscopie UV-VISIBLE :

C.2.1. Définition :

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (200-400 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

L'énergie totale d'une molécule est la somme d'une énergie électronique notée E_{elec} , caractéristique des orbitales moléculaires construites à partir des orbitales atomiques des atomes qui constituent la molécule, d'une énergie de vibration notée E_{vib} et d'une énergie de rotation notée E_{rot} . [39]

C.2.2. Les spectres dans l'UV / visible :

Les spectres dans l'UV / visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T , est donnée par :

$$T = I/I_0 \dots \dots \dots (1)$$

où I_0 est l'intensité incidente et I , l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log(T) \dots \dots \dots (2)$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

Lorsqu'on étudie un composé à l'état gazeux, sous faible pression et pour peu que ce composé ait une structure simple, on obtient un spectre de raie ayant une structure fine.

C.2.3. L'absorption :

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation ; au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure. Nous allons dans un premier temps ne considérer que les composés de la chimie organique. Seules les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques s et p sont à prendre en compte.

C.2.4. Le matériel :

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type monofaisceau dont un schéma de principe est représenté sur la

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION, SPECTROSCOPIE ET METHODES DE TRAITEMENT

figure C.3. Il y a deux possibilités selon que l'on travaille en faisceau monochromatique ou non. Source lumineuse ==> Echantillon ==> Système dispersif ==> détecteur

polychromatique Il y a, dans ce cas, acquisition instantanée de l'ensemble du spectre. Le système dispersif peut être un prisme et le détecteur une barrette de photodiodes. Source lumineuse ==> Monochromateur ==> Echantillon ==> détecteur On acquiert le spectre en effectuant un balayage en longueur d'onde à l'aide du réseau monochromateur [40].

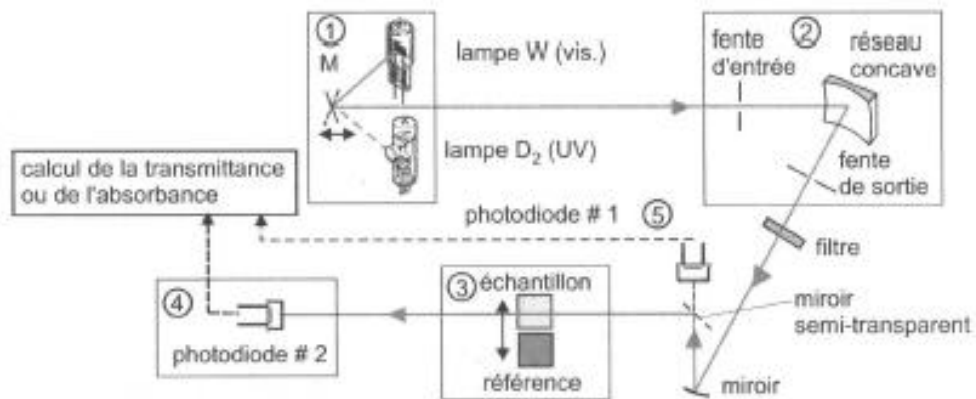


Figure C.3 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur

Chapitre II

Etude de l'adsorption

I. L'étude cinétique

I. 1. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [41,42]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

I. 1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [43] :

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

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

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (heure).

q_e : Capacité d'adsorption (mg / g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

I. 1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [44, 45] est le suivant :

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

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

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

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

Avec :

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

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

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

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption ($mg/g.min$)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{q_t} = f(t)$

I.2. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration d'équilibre (C_e) à température constante [46]. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant-adsorbé et en particulier des propriétés physico-chimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption [47]. Les modèles les plus appliqués sont ceux de Langmuir et de Freundlich, et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

La quantité du produit adsorbée, ou la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_d = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Avec :

q_e : mg/g

m : masse du solide (g)

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

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

V : Volume de la solution (l)

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

I.2.1. Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, a proposé une relation décrivant bien l'équilibre représenté par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = k_f C_e^{1/n}$$

La constante k_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1.

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [48]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log(x/m)$ en fonction de $\log(C_e)$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k_f)$.

I.2.2. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où :

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

X/m : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption. (mg/g)

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

La représentation graphique de $C_e/(x/m)$ en fonction de C_e est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$. [49]

II. Procédure expérimentale

II.1. Préparation des matériaux

Le matériau est d'origine végétale, a été nettoyé à l'eau, débarrassé de ses impuretés, puis séché à l'air libre (pendant 48 heures). Le séchage est complété dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant (environ 48 heures).

Après séchage, l'espèce est broyée et tamisée à $0,5\text{mm}$. Le matériau obtenu est noté : MN105.

II.2. Modification par Activation physique

Une quantité de matériau MN105 est placée dans un four à moufle, avec une montée de température de $200^\circ\text{C}/\text{heure}$. Le matériau est carbonisé à 300°C pendant 2 heures, le matériau obtenu est noté : MNP.

II.3. Analyse spectroscopique IRTF

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels des matériaux adsorbants préparés. Les spectres IR des matériaux adsorbants préparés sont représentés sur les figures 1 et 2. Le tableau 1 regroupe l'ensemble des principales bandes présentes dans le spectre IR des figures 1 et 2, avec leurs attributions.

II.3.1 Protocole expérimental

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge FT-IR. Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , ce qui permet de caractériser les groupes fonctionnels qui nous intéressent.

L'analyse infrarouge est utilisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface du matériau.

L'analyse infrarouge s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées en respectant les étapes suivantes :

- Les échantillons et le solvant (KBr) sont laissés dans l'étuve pendant 1 heure avant utilisation, et ce pour permettre leur séchage.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

- 100 mg de KBr et 5 mg du matériau sont broyés finement dans un mortier en Agathe.
- Une fois le mélange pastillé est soumis directement à l'analyse IRTF.

II.3.2. Résultats de l'analyse IRTF

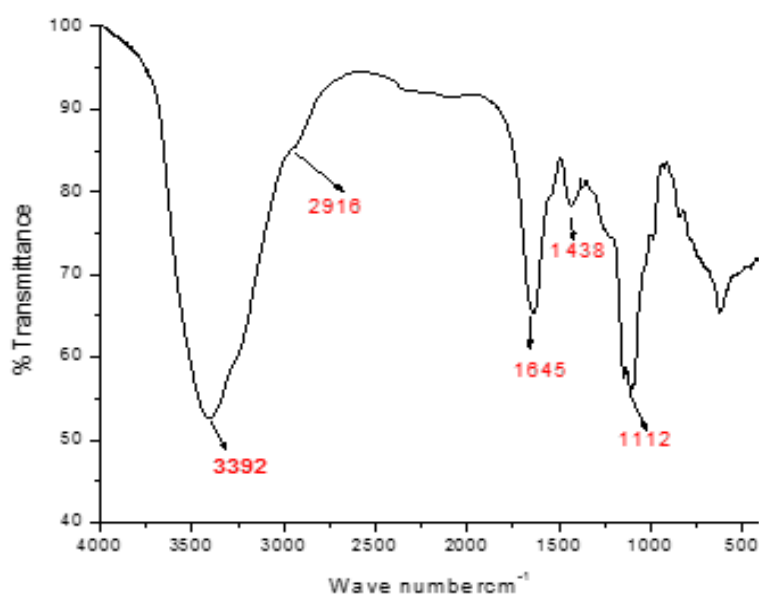


Figure1 : Spectre IR du matériau MN105

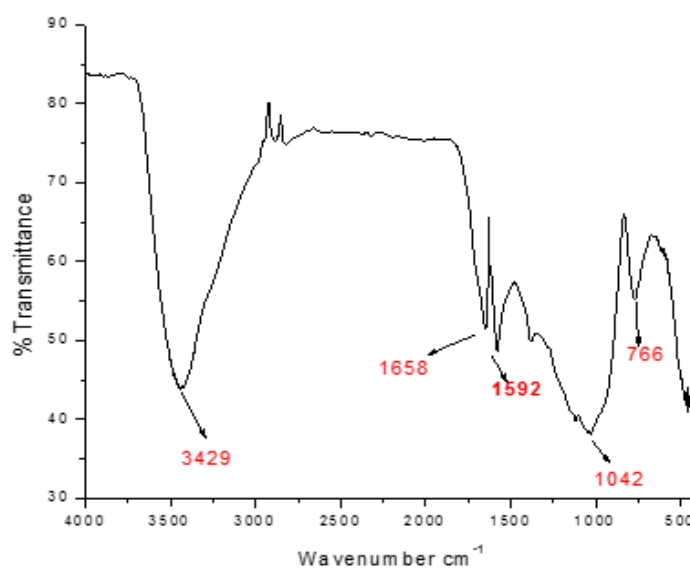


Figure 2 : Spectre IR du matériau MNP

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

La caractérisation des deux matériaux par IRTF, montre bien la différence des groupements fonctionnels attachés à leurs surfaces.

Les longueurs d'ondes associées aux groupes fonctionnels au **tableau N° 1**.

Tableau 1 : bandes d'absorption infrarouge et leurs groupes fonctionnels correspondant des 2 adsorbants.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupes fonctionnels
3426,3392	Hydrogen-bonded O–H stretching
2916	C–H stretching (methylene groups)
1658, 1645	C=O stretching in carboxyl or amide groups (amide I band)
1592	N–H bending vibration (amide I band)
1438	O–H in-plane bending
1112, 1042	C–O, C–OH stretching
766	Deformation C–H

II.4. Propriétés Physiques et Chimiques des colorants utilisés

Tableau 2 : propriétés physiques et chimique du Carmin Indigo et Bleu d'Evans.

Colorant	Carmin Indigo	Bleu d'Evans
<i>Formule brute</i>	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	466,353	960.82
<i>Odeur</i>	<i>inodore.</i>	<i>inodore</i>
<i>Absorbance (λ_{max}) nm</i>	610	610
<i>couleur</i>	<i>Bleu</i>	<i>Bleu</i>

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

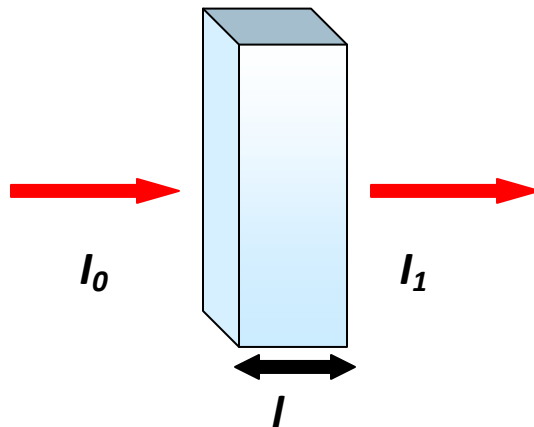
II.5. Préparation des solutions

Nous avons préparé 2 solutions mères de concentrations données pour les 2 polluants à partir desquelles nous avons préparé par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations désirées.

II.5.1. Etablissement des courbes d'étalonnage des deux polluants

II.5.2. Loi de Beer-Lambert [50]

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



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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient spécifique d'absorbance.

l : Épaisseur de la cuve.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

L'analyse de ces concentrations effectuée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde de 610nm pour le Carmin Indigo et le Bleu d'Evans dans le domaine UV.

Les résultats de l'absorbance sont représentés graphiquement sur les **figures 3 et 4**.

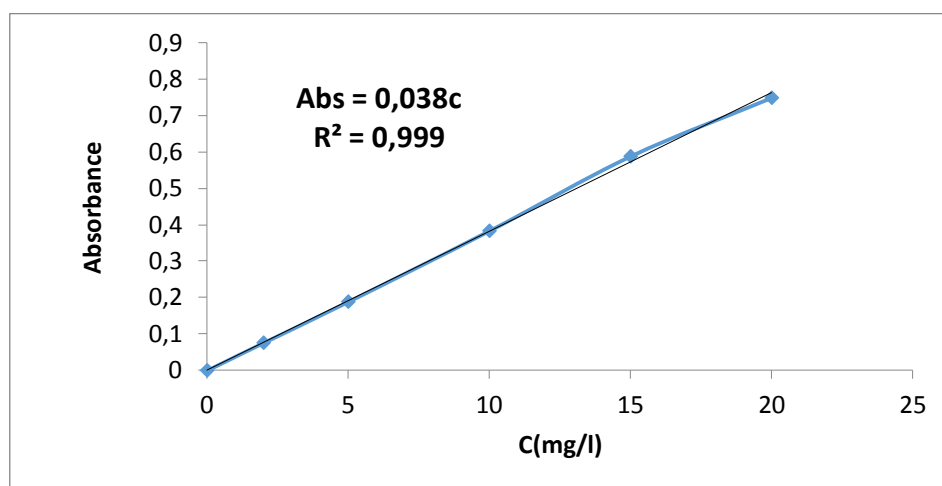


Figure 3 : Courbe d'étalonnage du Carmin Indigo

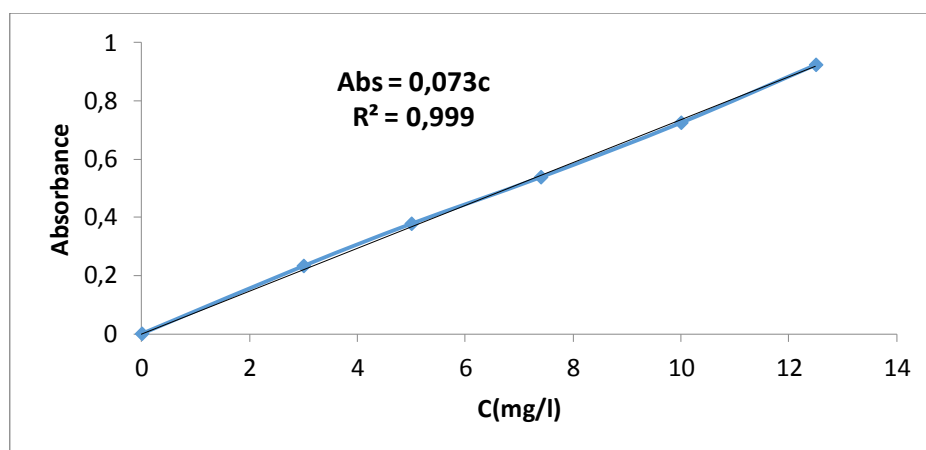


Figure4 : Courbe d'étalonnage du Bleu d'Evans.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

III. Etude de l'élimination des colorants par les deux matériaux

III.1. Etude de la cinétique

III.1.1. Mode Opérateur

Nous avons effectué une étude cinétique en mode de batch pour déterminer le temps de contact au bout duquel l'équilibre s'établit.

200 ml de solution contenant une concentration initiale de 10 mg/l de chaque colorant pour les 2 matériaux MN105 et MNP, on y ajoute une masse de 200 mg sec de chaque matériau. Les suspensions sont mises sous agitation magnétique pendant des durées variant de 2 à 180 minutes, à la fin du temps, Les suspensions sont séparées par centrifugation à 4000tr/mn. Les surnageants sont dosés par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde correspondante les concentrations d'équilibre sont tirées par la courbe d'étalonnage...

III.2. Temps de contact

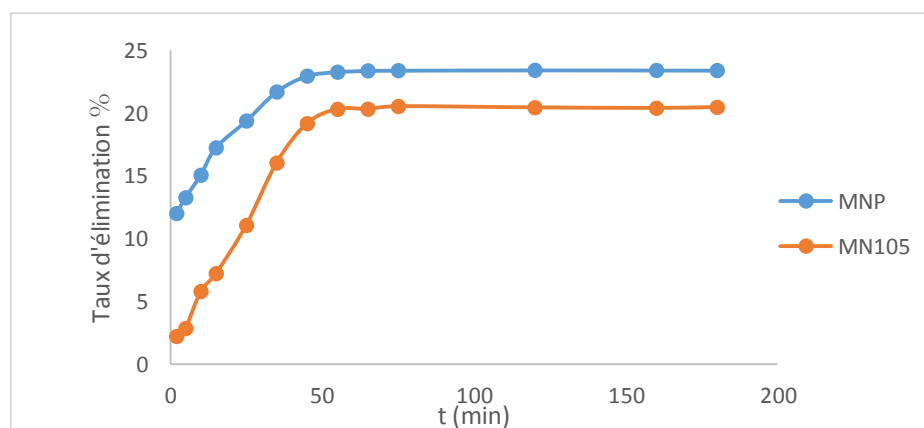


Figure 5 : l'effet de temps de contact sur l'élimination du colorant carmin indigo sur les deux matériaux.

Les tracés des quantités éliminées du colorant Carmin Indigo sur les deux matériaux en fonction du temps de contact montre que le processus est assez lent pour les deux matériaux (figure 5)

Le colorant est éliminé de l'ordre de 20% à partir de 25 min, l'équilibre est atteint au bout de 55 min avec un taux de 20% sur le matériau brut. Par contre sur le matériau modifié le taux d'élimination atteint 24% pour un même temps d'équilibre.

Ces observations nous permettent de suggérer un processus d'élimination de type Van der Waals c'est-à-dire mettant en jeu les charges électrostatiques entre le colorant et les groupes fonctionnels se trouvant sur la surface du matériau. Notant par ailleurs que le taux d'élimination sur le matériau modifié est légèrement supérieur à celui du matériau brut ceci

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

revient probablement au nombre important de la porosité conférée par calcination du matériau.

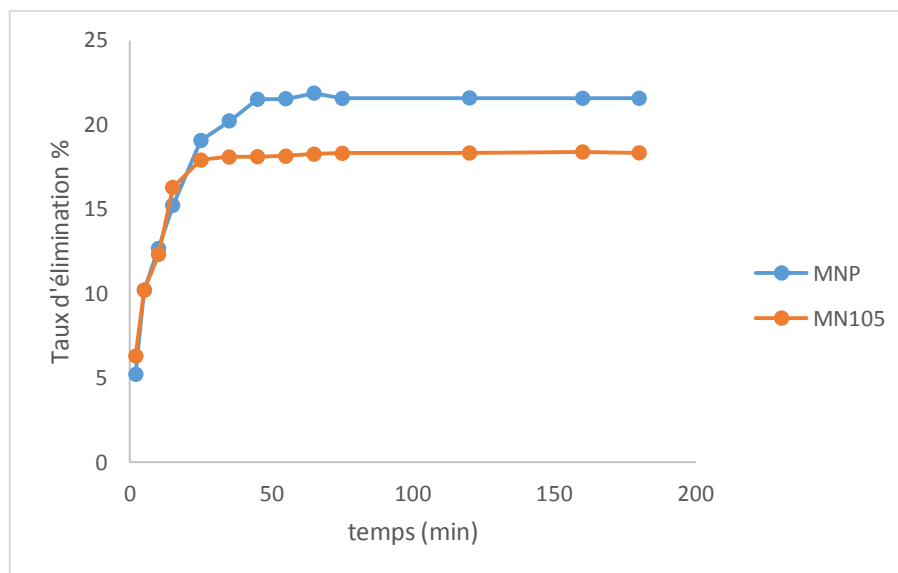


Figure 6 : l'effet de temps de contact sur l'élimination du colorant Bleu d'Evans sur les deux matériaux.

On ce qui concerne le deuxième colorant Bleu d'Evans le tracé de la figure 6 montre que le processus de l'élimination est moins lent par rapport au premier colorant tel que le temps d'équilibre est atteint au bout de 25 et 45 min respectivement pour le matériau brut et modifié donc l'activation physique confirme l'amélioration de l'élimination du moment qu'on note un taux d'élimination 18% et 22 % respectivement pour le matériau brut et modifié .

III.3. Modélisation de la cinétique

Les deux figures représentant les tracés de nos résultats expérimentaux selon le modèle du pseudo second ordre ont affichés un très bon coefficient de détermination. Les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre (q_e) et la constante de vitesse ont été calculé à partir des paramètres des droites tracées toutes les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans les **tableaux3 et 4**.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

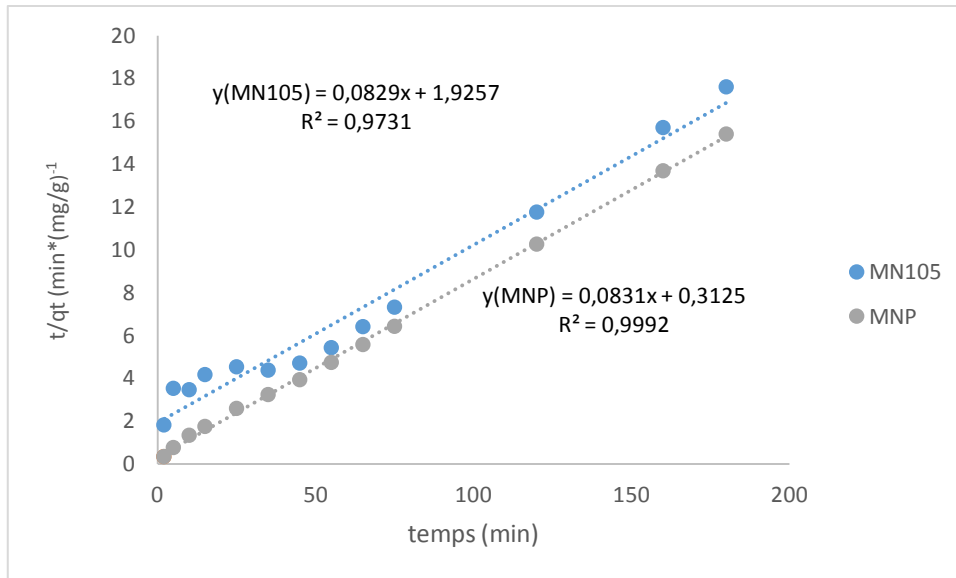


Figure 7 : Modèles cinétiques pseudo-second ordre de l'élimination du colorant Carmin Indigo sur les deux matériaux

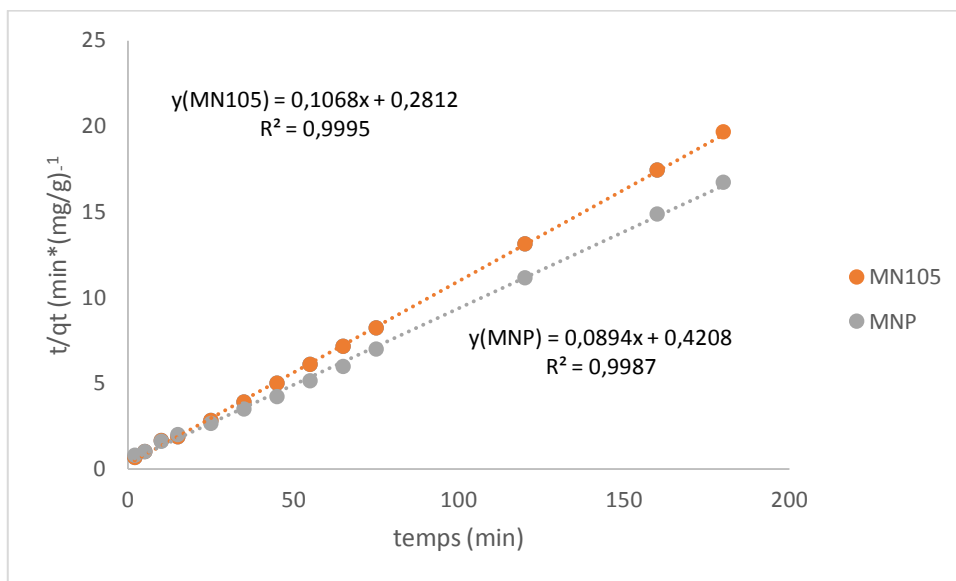


Figure 8 : Modèles cinétiques pseudo-second ordre de l'élimination du colorant Bleu d'Evans sur les deux matériaux.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

Tableau 3 : Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination des 2 colorants par MN105.

matériau	colorant	Cinétique pseudo d'ordre 2			
		q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	K_2 g/mg/ min	R^2
MN105	Carmin	10.23	12.063	0.0035	0.973
	Indigo			6	1
	Bleu d'Evans	9.165	3.556	0.281	0.999 5

Tableau 4 : Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination des 2 colorants par MNP.

matériau	colorant	Cinétique pseudo d'ordre 2			
		q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	K_2 g/mg/ min	R^2
MNP	Carmin	10.78	3.2	1.175	0.999
	Indigo				2
	Bleu d'Evans	16.695	11.186	0.0189	0.998 7

Les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre (q_e), et la constante de vitesse (K), ont été déterminés à partir des droites de la figure 7 et 8 .

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

Une corrélation est observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo second ordre, avec un coefficient de détermination R^2 proche de l'unité.

Les résultats obtenus montrent que la capacité de sorption à l'équilibre est légèrement plus élevée dans MNP (17 pour le Bleu d'Evans et 11 pour le Carmin Indigo), que dans MN105 (10 pour le Carmin Indigo et 9 pour le Bleu d'Evans)

Selon les valeurs de la constante de vitesse attesté que le processus d'élimination est assez lent ce qui est confirmé par la conséquente valeur des temps d'équilibre de chaque colorant.

III.4. Les Isothermes d'adsorption

Pour obtenir une isotherme en solution aqueuse, il faut déterminer préalablement la cinétique d'adsorption du soluté, ce qui conduit à la valeur du temps d'équilibre nécessaire pour mesurer l'isotherme en question.

III.4.1. Mode Opératoire

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 25 mg de Chaque matériau MN105 et MNP dans 25 ml de solutions dont diverses concentrations, par précaution et pour s'assurer nous avons pris un temps de contact de 120 min.

III.4.2. Modèle de Freundlich

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus nous avons remarqué que les tracés correspondants des isothermes conviennent le mieux au modèle de Freundlich.

Après examen des droites tracées nous avons tiré les paramètres de Freundlich à partir des données affichées sur les droites et sont regroupé dans le tableau 5 et 6.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

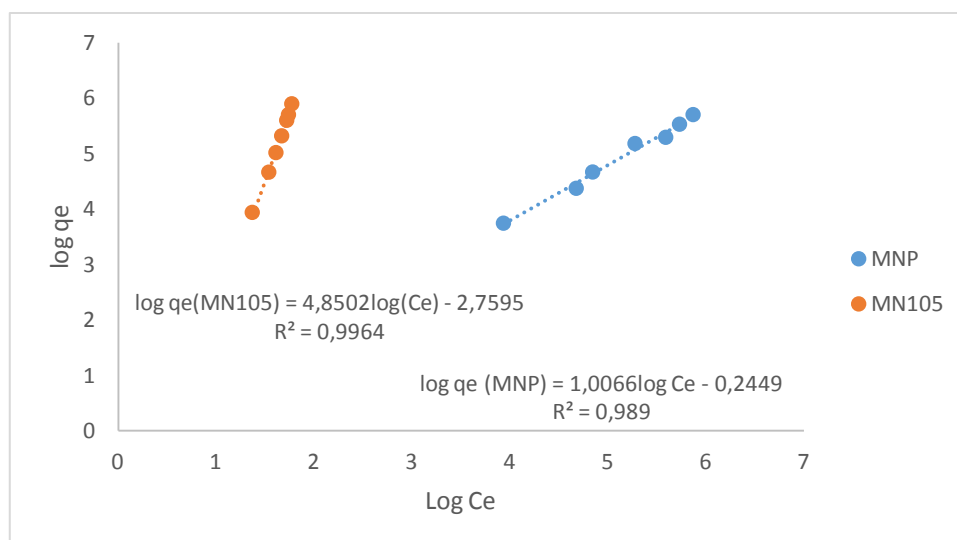


Figure 9 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour les deux matériaux avec le Carmin Indigo.

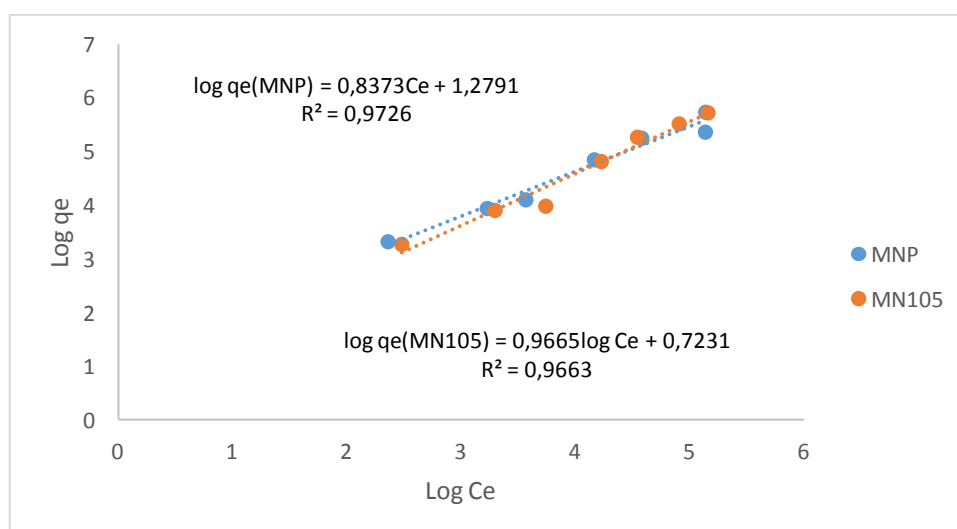


Figure 10 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour les deux matériaux avec le Bleu d'Evans.

CHAPITRE II : Etude de l'adsorption

Tableau 5 : Valeurs des paramètres des modèles Freundlich appliqués à l'élimination des 2 colorants par MN105.

matériau	colorant	Modèle de Freundlich		
		K_f	n	R^2
MN105	Carmin Indigo	0.063	0.206	0.9964
	Bleu d'Evans	2.06	1.035	0.9663

Tableau 6 : Valeurs des paramètres des modèles Freundlich appliqués à l'élimination des 2 colorants par MNP.

matériau	colorant	Modèle de Freundlich		
		K_f	n	R^2
MNP	Carmin Indigo	0.782	0.993	0.989
	Bleu d'Evans	3.593	1.194	0.9726

Le modèle de Freundlich est applicable dans le domaine des faibles concentrations, domaine pour lequel de bonnes valeurs du coefficient de détermination sont obtenues pour les deux colorants voisinant les 98%.

La valeur de la constante de Freundlich K_f indique une capacité d'élimination des deux colorants sur le matériau modifié est supérieure à celle du matériau brut.

Conclusion générale

Notre modeste travail s'ajoute aux divers travaux déjà effectués quant à l'élimination des polluants en solution aqueuse sur des supports naturels ou synthétisés à cet effet nous avons exploité un matériau issu de la nature, disponible et moins coûteux appliqué à la dépollution de la charge organique contenue dans les rejets industriels .

Pour améliorer les approches d'élimination nous avons jugé utile de modifier notre matériau en l'activant physiquement, ce matériau doté de groupements fonctionnels est utilisé pour le processus de l'adsorption de deux colorants qui sont le Carmin Indigo et le Bleu d'Evans.

D'après les études expérimentales menées il s'est avéré que le matériau traité est plus efficace que le matériau brut dans l'élimination de ces colorants.

Notre travail s'articule sur l'étude cinétique qui a permis de dégager un temps d'équilibre de 55 minutes pour les deux matériaux avec le Carmin Indigo, 25 min pour MN105 et 45 min pour MNP avec le bleu d'Evans.

Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique sont régis par le modèle cinétique du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité.

Le tracé des isothermes d'adsorption a obéi au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 98%, notons par ailleurs que le modèle de Freundlich est applicable pour l'élimination des faibles concentrations.

La capacité d'adsorption des deux colorants atteint 23% et 21% avec MNP.

Une telle efficacité revient au traitement de surface de notre matériau sur laquelle a eu lieu l'adsorption physique résidant à l'interface solide-liquide.

L'affinité de l'adsorbant vers les deux molécules organiques serait due soit aux forces physiques de type Van Der Waals soit à une liaison ionique du colorant avec les groupements fonctionnels.

Références bibliographiques

- [1] W. Stumm. Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems, John Wiley & Sons, Inc, New York. (1992)
- [2] J. F. Pankow. Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. (1991).
- [3] K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, *Water Sci. Technol.*, 36, 189. (1997).
- [4] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenco, H. M. Pinheiro. W. Dele, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 1009. (1999).
- [5] R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Tseng, *Environ. Technol.*, 18, 525. (1997)
- [6] N. M. Mamdouh, M. S. El-Geundi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 50, 257. (1991).
- [7]<http://www.conservation-nature.fr/article2.php?id=104> (24/04/2017)
- [8]<http://www.institut-numerique.org/i3-dangers-des-metaux-lourds-5306014f3a11b>
- [9]<https://www.topsante.com/medecine/environnement-et-sante/pollution/metaux-lourds-607390>
- [10]<http://deversementsdemetauxlourds.e-monsite.com/pages/les-consequences.html>
- [11] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, pp : 661-679.
- [12] M. HEDAYTULLAH, « Les colorants synthétiques », Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [13] K. WINNACKER, L.KUCGLER, « chimieorganique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp: 5-17
- [14] J.BANDARO « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalitéceylanaise, 1999.
- [15] M. CAPON, V.COURILLEAU, C.VALTE, « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, Berlin Springer, ISBN 2-9502444-2-4, 1999, pp : 14-16.
- [16] E.Z. GUIVARCH « Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.

Références bibliographiques

- [17] M. R. GHEZZAR, « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2007.
- [18] F. ABDELMALK, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003.
- [19] J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris, 1977.
- [20] M.TERMOUL mémoire de magister, préparation d'un charbon actif a partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu de méthylène, phénol et 4-chlorophénol . Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, Algérie(2006).
- [21] Klemm D, Schmauder H-P, Heinze T (2002) Cellulose. In: De Baets S, Vandamme EJ, Steinbüchel A (eds) Biopolymers. Polysaccharides II, vol 6. Wiley, Weinheim, pp 275.
- [22] Young, C.T. 1996. Nuts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 17: 521-579.
- [23] A. Talidi. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V – AGDAL, Rabat – Maroc. (2006).
- [24] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, Université de Toulouse ,2007
- [25] MaE.F.Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse dotera, l'université de Granada, (2002).
- [26] Mekaoui M. (2001) « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
- [27] El Azzouzi M. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc. (1999)

Références bibliographiques

- [28]Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002)
- [29] C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [30] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [31] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [32]Méthodes spectroscopiques d'analyses et de caractérisation, Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, p 4-5.
- [33] SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, Richard Giasson ; CHM 1312.
- [34]<http://scdurca.univ-reims.fr/exl-doc/GED00000629.pdf>
- [35]<http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/gener al.pdf>
- [36] Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques, C. Solberg, E.Saugen, L. P.Swenson, L.Bruun, T.Isaksson, Department of Fisheries and Natural Science, BodoRegionalUniversity, N-8049 Bodo, Norway ; Journal of the Science of Food and Agriculture.
- [37]uv-visible = Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Paris (2004)
- [38] Méthodes spectroscopiques, Chimie SPE PC1 – Poincare, p3.
- [39]uv-visible = Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Paris (2004)
- [40] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler; De Boek&Larcier, Paris & Bruxelles (1997)
DRX Mémoire BB.
- [41] P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [42] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am. Chem. Soc.73 (1951) 373-380.
- [43] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [44] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [45] Site web: <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.html>.

Références bibliographiques

- [46] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).
- [47] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. Cinétique et catalyse. 1ère édition, Tec et doc, Paris, (1996).
- [48] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu. Mise au point bibliographique : Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Ann. 31, (1980) 413-427.
- [49] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. 2001. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791.
- [50] Mémoire de master de Sarra BOURAHLA, Étude de l'Électrosorption des cations présents dans une solution polluée (2009) .