



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Faculté Des Sciences Exactes et de l'informatique

Département de chimie

Filière : Chimie

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie Appliquée.

Thème:

Valorisation d'un déchet agricole en vue de l'élimination de la Rhodamine B

Présenté par :

- BELKHEIR Sabah
- BELKACEM Chaimaa

Soutenu le:27/06/2024.

Devant le jury composé de :

M ^r . KADI.A	M.A.A	Université de Mostaganem	President
M ^{me} . KHALDI.H	M.A.B	Université de Mostaganem	Examinatrice
M ^{me} . BELAYACHI.H	M.C.A	Université de Mostaganem	Encadrant
M ^r . DEBBA.R.A	DOC	Université de Mostaganem	Co- Encadrant

Année universitaire:2023/2024.

Remerciements

Tout d'abord, on remercie « ALLAH » le tout puissant qui a guidés pas vers les avoir et qui m'adonné la force de concevoir ce Tumb le travail jusqu'à la fin.

Nos sincères remerciements vont à notre encadreur **M^{me}. BELAYACHI Hanane** d'avoir accepté de m'encadré, on tient à remercier pour sa disponibilité, ses conseils, son guide, sa tolérance et sa gentillesse tout le long de ce modeste travail, qu'elle trouve ici toutes mes gratitude.

Mes sincères remerciements vont aussi à **Mr. KADDI Abdelkader**, Maitre-assistant 'A' à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

On est très sensible à l'honneur que nous fait **M^{me}. KHALDI Hafsa**, Maitre- assistant 'B' à l'université de Mostaganem, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce jury. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de nos sincères reconnaissances.

Nos remerciements aussi très reconnaissants à toute l'équipe du laboratoire de pédagogie de la faculté pour leur aide et sympathie : Très spécialement **M^{elle}. RAHMANI Touatia** et **Mr. GHERIBI Hmida** pour leur collaboration et leurs conseils.

Mes remerciements s'adressent également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils sont sus faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Enfin, on remercie tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et toutes...

Dédicaces

À celui dont la sueur couvrait le front et qui m'a appris que le succès ne vient qu'avec la patience
et la persévérance, et à la lumière qui a éclairé mon chemin
et à la lampe qui ne s'éteint jamais dans mon cœur et
dont j'ai tiré ma force et mon estime de soi.

*Mon cher père « **Abdallah** »*

À celle qui a mis le paradis sous ses pieds et soulagé mes difficultés par ses prières, à la grande
personne qui n'a jamais souhaité me voir un jour comme celui-ci.

*Ma mère Chère « **Khadîdja** »*

A tous ceux qui m'ont aidé et soutenu sur ce chemin, aux amis, aux fidèles et aux compagnons
des années, à ceux qui m'ont donné leurs conseils sincères.

Ma famille, Mes amis

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents dont le soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie, j'espère qu'ils
sont fiers de moi et de mon travail car je suis fier d'avoir
des parents comme ceux-là.

À mes chers sœurs « **Sakina** » et « **Fatima** », et à tous ceux qui m'ont aidé directement et
indirectement, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse, et
Sans oublier les amis et camarades avec qui j'ai passé
des moments inoubliables.

CHAIMAA

Résumé

Résumé :

Ce travail rentre dans le cadre général de la dépollution des eaux par des procédés conventionnels et émergents. Cette étude est une contribution à l'étude de la valorisation d'un déchet végétal de graines de lin pour être utilisé dans l'adsorption d'un colorant basique qui est la Rhodamine B en solution aqueuse. Et dans le but d'améliorer la structure de ce matériau on a pensé à un traitement thermique à 400°C.

La caractérisation des matériaux s'est faite par plusieurs techniques à savoir : Indice d'iode, Indice de bleu de méthylène, pH_{pcz} et spectroscopie IRTF.

Le polluant en question a fait l'objet de réactions en présence des deux matériaux pour vérifier leurs propriétés d'adsorption. Les effets de divers paramètres physico - chimiques sur cette adsorption ont été examinés notamment le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale des polluants et la température. Les processus d'adsorption sont bien décrits par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les données des isothermes d'adsorption correspondent aussi bien au modèle de l'isotherme de Langmuir qu'au modèle de Freundlich. Les résultats sont montrés d'importantes capacités d'adsorption et caractéristiques structurales. Ceci présente un grand avantage pour le traitement des eaux.

Mots clés : Rhodamine B, adsorption, traitement thermique.

Abstract

This work falls within the general framework of water decontamination using conventional and emerging processes. This study is a contribution to the study of the valorization of a vegetable waste of linseed to be used in the adsorption of a basic dye which is Rhodamine B in aqueous solution. In order to improve the structure of this material, heat treatment at 400°C was considered.

The materials were characterized by several techniques: iodine index, methylene blue index, pH_{pcz} and FTIR spectroscopy.

The pollutant in question was reacted in the presence of the two materials to check their adsorption properties. The effects of various physico-chemical parameters on adsorption were examined, including contact time, solution pH, initial pollutant concentration and temperature. The adsorption processes are well described by the pseudo-second-order kinetic model. Adsorption isotherm data are consistent with both the Langmuir and Freundlich

Résumé

isotherm models. The results show significant adsorption capacities and structural characteristics. This is a major advantage for water treatment.

Key words: Rhodamine B, adsorption, heat treatment.

الملخص

يندرج هذا العمل ضمن الإطار العام لتطهير المياه باستخدام العمليات التقليدية والمستجدة. هذه الدراسة هي مساهمة في دراسة تثمين نفايات نباتية من بذور الكتان لاستخدامها في امتزاز صبغة أساسية وهي الرودامين ب في محلول مائي. من أجل تحسين بنية هذه المادة، تم النظر في المعالجة الحرارية عند 400 درجة مئوية.

تم توصيف المواد باستخدام عدة تقنيات: مؤشر اليود، ومؤشر الميثيلين الأزرق، ودرجة الحموضة الهيدروجينية، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

تم تفاعل الملوث المعني في وجود المادتين للتحقق من خصائص امتصاصهما. تم فحص تأثيرات مختلف البارامترات الفيزيائية الكيميائية على الامتزاز، بما في ذلك وقت التلامس ودرجة حموضة المحلول والتركيز الأولي للملوث ودرجة الحرارة. تم وصف عمليات الامتزاز بشكل جيد من خلال النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزانفة. تتوافق بيانات امتزاز متساوي الامتزاز مع كل من نموذجي امتزاز لانجموير وفروندلنتش. تُظهر النتائج قدرات امتزازية كبيرة وخصائص هيكلية. وهذه ميزة كبيرة لمعالجة المياه.

الكلمات المفتاحية: الرودامين ب، الامتزاز، المعالجة الحرارية.

Liste des abréviations

Q_e: Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e: Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F: la constante de Freundlich (1/g) qui indique la capacité de sorption adsorbant.

n: le facteur d'hétérogénéité.

Q_{max} : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

N₀ : la concentration de saturation du modèle en (mg/l).

C_t : la concentration de sortie du soluté en (mg/l).

C₀ : la concentration initiale du soluté en solution en (mg/l).

F : la vitesse linéaire en (cm/min).

Z : la hauteur du lit adsorbant en (cm).

t : le temps d'écoulement (min).

K₂: la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

K₁: la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹).

q_t: la capacité d'adsorption à l'instant «t» (mg/g).

q_e: la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

K_{int}: la constante de la diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{1/2}).

C: l'épaisseur de la couche limite.

RhB : Rhodamine B.

GLN : Graines de lin naturelles.

GLT : Graines de lin traitées thermiquement.

Liste des figures

- Figure I.1 :** Le phénomène d'adsorption.
- Figure I.2 :** Les types d'adsorption.
- Figure I.3 :** Différentes étapes de cinétique d'adsorption.
- Figure I.4 :** Les isothermes d'adsorption en phase liquide.
- Figure I.5 :** Différentes isothermes d'adsorption.
- Figure I.6 :** Modèle d'adsorption en monocouche.
- Figure II.1 :** Structure générale des colorantes azoïques.
- Figure II.2 :** Formule chimique d'anthraquinoniques.
- Figure II.3 :** Structure générale des colorants indigoides.
- Figure II.4 :** Structure générale des colorants triphénylméthanes.
- Figure II.5 :** Structure générale des colorants xanthènes.
- Figure II.6 :** Structure générale des colorants nitrosés.
- Figure II.7 :** Structure générale des colorants phtalocyanines.
- Figure II.8 :** Formule chimique Rouge cango.
- Figure II.9. :** Structure générale des colorants Bleu capri.
- Figure II.10. :** Structure générale des colorants Gris Irgalanes BL.
- Figure II.11. :** Formule chimique de l'Alizarine.
- Figure II.12 :** Inflammation de la peau des pieds à cause le contacte avec un colorant.
- Figure II.13 :** Dangers des rejets textiles.
- Figure IV.1 :** Diagramme d'utilisation du lin
- Figure IV.2.** Procédés du prétraitement des graines de lin.
- Figure IV.3:** GLN (a), GLT (b)
- Figure IV.4.** Spectrophotomètre FTIR
- Figure IV.5:** la structure cationique de la Rhodamine B
- Figure IV.6.** Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.
- Figure IV.7 :** Spectre de balayage du RhB.
- Figure IV.8.** Courbe d'étalonnage du RhB

Figure IV.9 : Valeurs de l'indice d'iode des divers matériaux.

Figure IV.10 : Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.

Figure IV.11 : Représentation graphique du pH_{pcz} des deux adsorbants.

Figure IV.12 : Spectre Infra Rouge de GLN

Figure IV.13 : Taux d'élimination du Rhodamine B en fonction du temps par le GLN.

Figure IV.14 : Taux d'élimination du Rhodamine B en fonction du temps par le GLT.

Figure IV.15 : Pourcentage d'élimination du Rhodamine B en fonction de la dose du GLN

Figure IV.16: Pourcentage d'élimination du Rhodamine B en fonction de la dose du GLT.

Figure IV.17 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B par les GLN.

Figure IV.18 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B par les GLT.

Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption du Rhodamine B sur les GLN et GLT.

Figure IV.20: Isothermes de Langmuir linéarisées pour l'adsorption du Rhodamine B sur les supports étudiés.

Figure IV.21: Isothermes de Freundlich linéarisées pour l'adsorption du Rhodamine B sur les supports étudiés.

Figure IV.22: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de RhB par le GLN.

Liste des tableaux

Tableau I.1: caractères de destination entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau II.1: donne les principaux groupements chromophores et autochromes des Colorants organiques.

Tableau II.2 : Quelques types de colorants naturels et synthétiques.

Tableau III.1 : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants.

Tableau III.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Tableau IV.1: Composition de 100g des graines de lin

Tableau IV.2: Propriétés chimiques et physico- chimique de la Rhodamine B

Tableau IV.3: La solubilité de La RhB dans divers solvants

Tableau IV.4 : Détermination de l'indice d'iode des deux matériaux étudiés.

Tableau IV.5 : Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène.

Tableau IV.6 : Point de charge zéro des deux matériaux.

Tableau IV.7 : Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption de RhB par les deux matériaux étudiés.

Tableau IV.8 : Détermination des doses pour l'adsorption des substances par les trois matériaux étudiés.

Tableau IV.9 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les deux matériaux étudiés.

Tableau IV.10 : Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B par les deux matériaux étudiés.

Tableau IV.11: Résultats de cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par les deux systèmes étudiés.

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : L'adsorption

I. Introduction :4

I.1. Généralité sur l'adsorption:4

I.2. Types d'adsorption:5

I.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption):5

I.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption):5

I.3. Principe de l'adsorption :6

I.4. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption7

1. La surface spécifique :7

2. Le pH :7

3. La concentration :7

4. La vitesse d'adsorption :7

5. La nature de l'adsorbant :7

6. La nature de l'adsorbat :8

7. La température :8

I.5. Mécanismes et cinétique d'adsorption :8

I.6. Isothermes d'adsorption9

I.6.1. Type S (Sigmoide) :9

I.6.2. Type L (Langmuir) :9

I.6.3. Type H (haute affinité) :9

I.6.4. Type C (affinité constante) :9

I.7. Classification des Isothermes d'adsorption :10

1. Isotherme de type I :11

2. Isothermes de types II et III :11

3. Isothermes de type IV :11

I.8. Modalisation mathématique des Isothermes d'adsorptions :11

I.8.1. Modèle statiques :	11
I.8.1.1. Isotherme de Freundlich :	11
I.8.1.2. Isotherme de Langmuir :	12
I.9. cinétiques d'adsorption :	13
I.9.1. Modèles basés sur la réaction :	13
I.9.1.1. Modèle cinétique pseudo-première ordre (modèle Lagergren) :	13
I.9.1.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre :	14
I.9.2. Modèles basés sur la diffusion :	14
I.9.2.1. Modèle de la diffusion intra-particulaire :	14
I.10. Les applications de l'adsorption :	15

Chapitre II : Les Colorants

II. Introduction :	17
II.1. Définition :	17
II.2. Types des colorants :	18
a) Les colorants naturels :	18
b) Les colorants synthétiques :	18
II.3. Classification des colorants :	19
II.3.1. Classification chimique :	19
II.3.1.1. Les colorants azoïques :	19
II.3.1.2. Colorants anthraquinoniques :	20
II.3.1.3. Les colorants indigoïdes :	20
II.3.1.4. Colorants du triphénylméthane :	21
II.3.1.5. Les colorants xanthènes :	21
II.3.1.6. Colorants nitrés et nitrosés :	21
II.3.1.7. Les colorants phtalocyanines :	22
II.3.2. Classification tinctoriale :	22
II.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau :	22
II.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau :	24
II.4. Utilisation des colorants :	25
II.5. Le colorant et leurs impacts :	26
II.5.1. Toxicité sur la santé humaine :	26
II.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques :	26
II.5.3. Toxicité sur les poissons :	26

II.6 Procédés d'élimination des colorants :	27
Physiques et physico-chimiques.....	27
Chimique.....	27
Biologique.....	28

Chapitre III : Les biosorbants

III. Introduction	30
III.1 Définitions	30
III.2 Origines des biosorbants.....	30
III.3 Classification des biosorbants	30
a- Biosorbants d'origine aquatique	31
b- Biosorbants d'origine agro-industrielle	31
III.4 Propriétés des biosorbants	31
III.4.1 Propriétés physiques:.....	31
III.4.1.1 La structure poreuse:.....	31
III.4.1.2 Surface spécifique:.....	31
III.4.2 Propriétés chimiques.....	32
III.4.2.1. Composition élémentaire:.....	32
III.4.2.2 Chimie de surface:	33
III.4.2.3 La fraction par étale des biosorbants :	33
III.5 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants:.....	33
III.5.1 La capacité d'adsorption :.....	34
III.5.2 La cinétique d'adsorption	34

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV. Introduction	44
IV.1. Adsorbants naturels :	44
IV.1.1. Qu'est-ce que les graines de lin ?	44
IV.1.2. Composition.....	44
IV.1.2.1. Protéines	45
IV.1.2.2. Lipides	46
IV.1.2.3. Glucides.....	46
IV.1.2.4. Vitamines	46
IV.1.2.5. Cendres et minéraux	46

IV.1.2.6. Composés phénoliques	46
IV.1.3. Utilisation.....	47
IV.1.4. Effets thérapeutiques.....	Error! Bookmark not defined.
IV.1.4.1. Effets sur le système respiratoire et immunitaire.....	Error! Bookmark not defined.
IV.1.4.2. Effets laxatif et émollient	48
IV.1.4.3. Effets anti-inflammatoire et anticancéreux.....	48
IV.2. Préparation des biosorbants:	48
IV.3. Modification de structure :	49
IV.4. Description des techniques de caractérisation:	50
IV.4 .1. Indice d'iode	50
IV.4.1.1. Définition	50
IV.4.1.2. Méthode iodométrique.....	50
IV.4.1.3. Réactifs.....	50
IV.4.1.4. Préparation des solutions.....	50
IV.4.1.5. Détermination de l'indice d'iode	51
IV.4.2. Indice de Bleu de Méthylène	52
IV.4.2.1. Définition	52
IV.4.2.2. Réactifs.....	52
IV.4.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	52
IV.4.3. .pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	53
IV.4.3.1. Définition	53
IV.4.3.2. Protocole expérimental	53
IV.4.4. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)	53
IV.4.4.1. Protocole expérimental :.....	53
IV.4.4.2. Choix de la molécule étudiée:	54
IV.5. Méthodologie expérimentale	57
IV.5.1. Préparation des solutions aqueuses de Rhodamine B :	57
IV.5.2. Dosage par spectrophotométrie	57
IV.5.3. Loi d'absorption	58
a. Loi de Beer-Lambert	58
IV.5.4. Etalonnage des solutions	59
IV.5.5. Spectre d'absorption de Rhodamine B:.....	60
IV.6. Procédure d'adsorption :	61
IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	61

IV.6.2. Etude de la dose de l'adsorbant	62
IV.6.3. Etude de l'effet du pH	62
IV.6.4. Isothermes d'adsorption	62
IV.6.5. Cinétique d'adsorption	63
IV.6.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	64
IV.6.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	64
IV.6.5.3. Diffusion intraparticule	65
IV.7. Résultats et discussions:	65
IV.7.1. Caractérisation des matériaux:	65
IV.7.1.1. Indice d'iode:	65
IV.7.2. Indice de Bleu de Méthylène:	67
IV.7.3. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})	68
IV.7.4. Etudes des états de surface par IRTF:	69
IV.8. Cinétique d'adsorption	70
IV.8.1. Le temps de contact d'équilibre :	70
IV.8.2. Etude de l'influence de la masse du support :	72
IV.8.3. Effet du pH sur l'adsorption	74
IV.9. Isotherme d'adsorption	76
IV.9.1. Modèle de LANGMUIR et FREUNDLICH :	77
IV.9.2. Ordre cinétique de l'adsorption	80

Introduction

Générale

Introduction générale

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons(chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [2].

Les polluants organiques dans les sols et les provisions de l'eau potable sont devenus un problème majeur de l'environnement. La protection des sols et des nappes a qui ferres contaminées par les composés organiques exige des efforts supplémentaires de la recherche pour développer des matières naturelles ou synthétisées comme des adsorbants efficaces pour l'enlèvement des polluants organiques[3].

L'adsorption est la méthode la plus avantageuse pour éliminer les contaminants et est devenue la méthode analytique de choix, étant très efficace et simple à utiliser [4]. Il existe plusieurs adsorbants (argile, zéolithe, alumine activée, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) [5].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant industriel cationique « Rhodamine B » en solution aqueuse, par deux adsorbants locaux qui sont : **1/GLN** : déchet de graines de Lin à l'état naturel qui est abondant dans notre pays et **2/ GLT** : graines de Lin modifié par voie physique à 400°C afin de protéger prochainement les ressources en eaux. Cette étude vise entre autres à valoriser et tester l'efficacité de ces derniers. Le présent mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons donné une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption. Dans le troisième chapitre nous présenterons succinctement les biosorbants, nous verrons ses modes de fabrication et ses principales caractéristiques.

Introduction générale

Le quatrième chapitre fait l'objet de la caractérisation des adsorbants par quelques paramètres physico-chimiques tels que l'indice d'iode, l'indice du Bleu de méthylène, le pH_{pcz} et la spectroscopie IRTF ainsi que l'élimination par adsorption du colorant textile en l'occurrence « Rhodamine B » en solution aqueuse sur deux adsorbants issus de déchets agroalimentaires préparés et modifiés par voie physique. L'investigation a porté sur l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques tels que : le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et la cinétique est décrit et discuté.

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

Chapitre I

L'adsorption

I. Introduction :

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux [6,7].

I.1. Généralité sur l'adsorption:

L'adsorption est un terme scientifique proposé pour la première fois par Keyser en 1881 afin de faire la distinction entre la condensation d'un gaz à la surface et l'adsorption d'un gaz, qui est le processus de pénétration de molécules de gaz dans une masse [8,9]. L'adsorption à l'interface soluté/solide, on en distingue cinq types selon la nature des deux phases : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut faire une distinction entre l'état dans lequel ces phases sont pures et celui dans lequel elles sont des mélanges [10,11]. Dans ce travail, nous étudierons les phénomènes d'adsorption liés aux surfaces liquide/solide. Est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [8]. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals. Ce phénomène résulte de la présence de forces à la surface du matériau solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : l'adsorption chimique et l'adsorption physique, dans lesquelles on dépend de l'interface ainsi que sur les propriétés physiques et chimiques du matériau adsorbé [10-13].

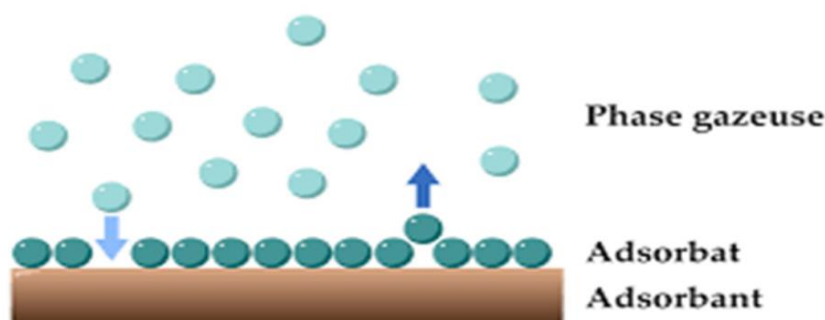


Figure I.1. Le phénomène d'adsorption.

I.2. Types d'adsorption:

I.2.1. L'adsorption chimique(ou chimisorption):

La chimisorption est un phénomène d'adsorption impliquant une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre un adsorbant et un autre adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent pas s'accumuler sur plus d'une monocouche. Dans ce cas, les molécules se lient directement au solide [14]. La température d'adsorption relativement élevée se situe entre 20 et 200 kcal/mol [15].

Les caractères de la chimisorption :

Se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans les ensaques un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [16].

I.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption):

L'adsorption physique ou adsorption physique est basée sur des interactions très faibles entre entités moléculaires telles que les forces d'attraction de van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique, l'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. [17]

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.

-Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [13].

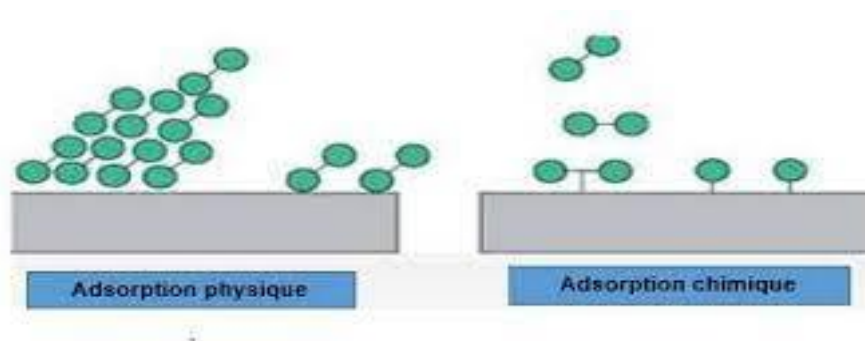


Figure I.2: Les types d'adsorption

Tableau I.1. Les critères de destination entre la chimisorption et la physisorption [18].

Chimisorption	Physisorption
Chimiquement spécifique	Non spécifique
Réversible/irréversible	Réversible
Changement d'état électronique	Interaction électronique minimal
Energie de chimisorption comme une réaction chimique (exothermique et endothermique)	Energie d'adsorption exothermique et similaire à 'énergie condensation
Peut impliquer une énergie d'activation	N'implique pas une énergie d'activation
Pour les grandes énergies d'activation, l'équilibre peut être atteint lentement	Equilibre établie rapidement
Adsorption monocouche	Des multicouches peuvent se former

I.3. Principe de l'adsorption :

Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes (Weeber et Smith, 1987):

1^{ère} étape: transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2^{ème} étape: Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

3^{ème} étape: Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbants et on deux voies, sous l'influence du gradient de concentration (étape lente).

3a: Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b: A l'état libre, par diffusion dans les pores.

4^{ème} étape: adsorption dans un micropore (étape très rapide). [19]

I.4. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption

1. La surface spécifique :

La surface spécifique est essentielle pour caractériser les solides et les matériaux poreux. Il est évident que l'objectif est de donner à l'adsorbant une grande surface spécifique. Cette valeur correspond à la surface accessible par unité de poids de l'adsorbant. [20,21]

2. Le pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption car il peut avoir un effet à la fois sur la structure de l'adsorbant et sur l'adsorbant, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption [22].

3. La concentration :

La concentration initiale des contaminants est un facteur qui influence la capacité d'adsorption. [23]

4. La vitesse d'adsorption :

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup plus lente. La viscosité de la solution doit être l'un des facteurs affectant la vitesse d'adsorption, et il est probable que la réduction de la viscosité par le chauffage entraîne une augmentation de la vitesse. C'est l'une des raisons pour lesquelles les adsorbants solides sont utilisés pour éliminer la viscosité des solutions à haute température.

5. La nature de l'adsorbant :

Les substances à adsorber devant se déplacer dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant utilisé en phase liquide a généralement des propriétés différentes de celui utilisé en phase gazeuse.

6. La nature de l'adsorbat :

Les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant sont essentielles et jouent un rôle clé dans son adsorption sur la surface de l'adsorbant solide. La structure moléculaire est l'un des paramètres clés qui peuvent affecter la rétention de l'adsorbant. Plus la structure moléculaire est volumineuse, plus il est difficile pour certaines phases solides d'être retenues.

7. La température :

L'adsorption physique se produit à basse température (phénomène exothermique), qui nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). Cela signifie que la température du processus doit être constante dès le départ. Dans la pratique, il n'y a pas de changement significatif de la température. Dans la pratique, il n'y a pas de changement significatif dans la plage de 5 à 20 °C [24 ,25].

I.5. Mécanismes et cinétique d'adsorption :

L'adsorption se déroule en quatre étapes (**figure I.2**):

1. Diffusion au cœur de la solution (*bulk diffusion*) : c'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape relativement rapide et dépendant des conditions hydrodynamiques.
2. Diffusion externe (*diffusion de film ou diffusion extra-granulaire*) : elle consiste en la diffusion de l'adsorbat à travers le film de particules couvrant directement la surface de l'adsorbant.
3. Diffusion interne (*diffusion intra-particulaire, diffusion intra-granulaire ou diffusion de pores*): Elle concerne la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (*dans son réseau poreux*) vers les sites actifs.
4. Adsorption du soluté à l'intérieur des particules de l'adsorbant : elle consiste en l'interaction physique et/ou chimique des molécules de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant.

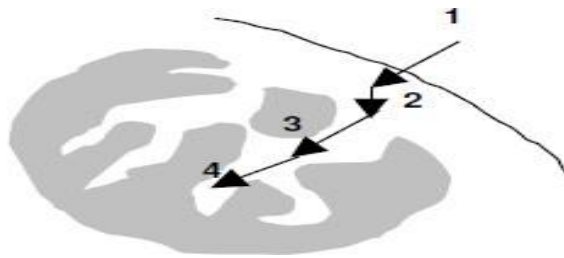


Figure I.3 : Différentes étapes de la cinétique d'adsorption [26].

I.6. Isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption, qui est une courbe représentant la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e (mg/g) et la concentration de soluté en solution C_e (mg/L). Certains auteurs ont regroupé un grand nombre d'isothermes de Langmuir et ont trouvé qu'il y avait 4 types (Figure I.4), qui étaient assez précisément corrélés avec différents modes de liaison [27].

I.6.1. Type S (Sigmoide) :

Ce type d'adsorption se réfère à l'adsorption verticale de molécules polaires monofonctionnelles sur un adsorbant polaire dans un solvant polaire (par exemple, le phénol sur l'alumine).

I.6.2. Type L (Langmuir) :

Langmuir normal, se réfère à l'adsorption planaire de molécules bi fonctionnelles.

I.6.3. Type H (haute affinité) :

Commence par une valeur positive mais non nulle et indique une affinité élevée, c'est-à-dire une adsorption complète à de faibles concentrations.

I.6.4. Type C (affinité constante) :

Les isothermes de cette catégorie se caractérisent par une Répartition constante entre la solution et le substrat jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant pendant l'adsorption. Cela signifie que les sites sont créés pendant l'adsorption. Cela signifie qu'une isotherme d'adsorption de cette classe est obtenue lorsque les molécules de soluté ont la capacité de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas ouverts auparavant par le solvant [28].

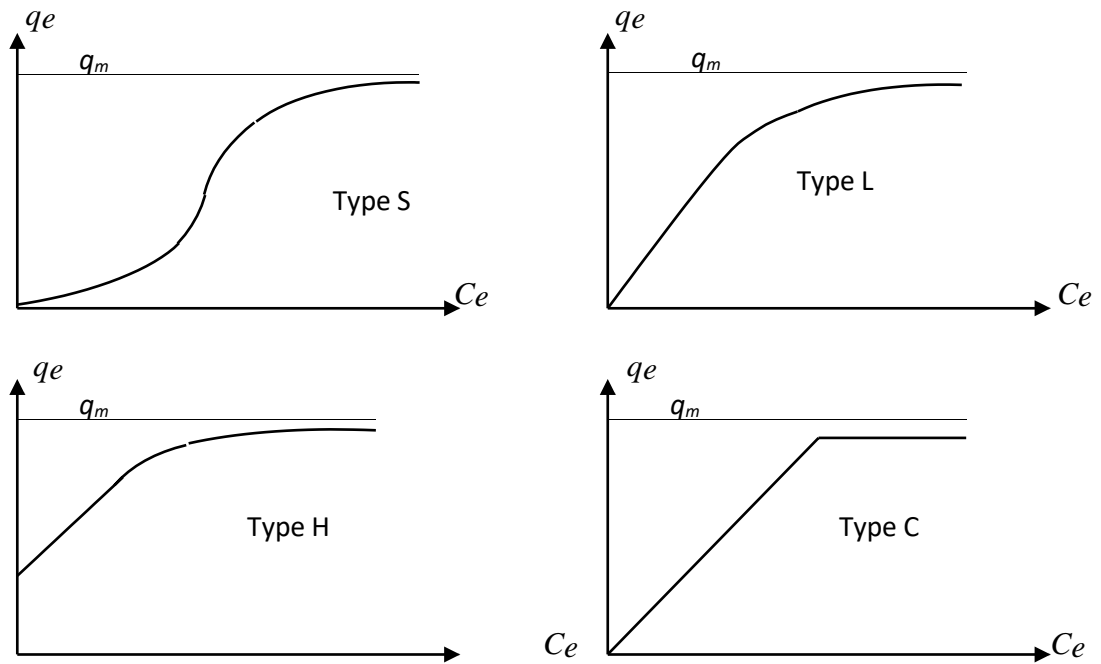


Figure I.4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide [29,30].

I.7. Classification des Isothermes d'adsorption :

La forme de la courbe de l'isotherme d'adsorption varie en fonction de la paire d'adsorbats et des adsorbants étudiés. Les isothermes d'adsorption pour les solutés à solubilité limitée ont été classées par Gill et al [31].

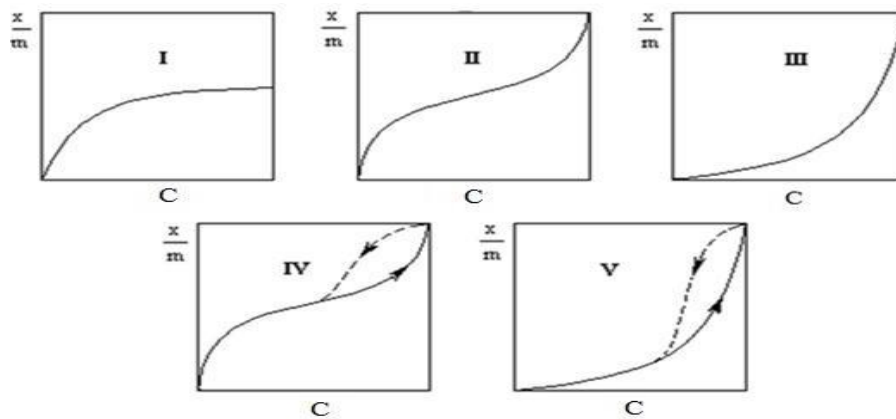


Figure I.5: Les Différentes isothermes d'adsorption [32]

1. Isotherme de type I :

L'interprétation classique de ce type d'isotherme est qu'il est lié à la formation d'une monocouche moléculaire complète. Ce type d'isotherme est associé à des solides fins dont le diamètre est inférieur à 25 °C [33].

2. Isothermes de types II et III :

Correspondent à des solides dont les pores sont supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent indiquer une adsorption multicouche.

3. Isothermes de type IV :

La présence d'hystérésis pendant l'adsorption peut indiquer la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense, formant une surface en croissant fortement incurvée.

I.8.Modalisation mathématique des Isothermes d'adsorptions :

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite :

Il existe deux modèles d'adsorption :

- ✓ Modèles statiques
- ✓ Modèles d'adsorption en mode dynamique

I.8.1.Modèles statiques :**I.8.1.1. Isotherme de Freundlich :**

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé lorsque plusieurs couches sont formées sur une surface et que les sites sont hétérogènes avec des énergies de liaison différentes. En général, l'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par la relation suivante [34,35] :

$$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq I.1})$$

Q_e: Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e: Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F: est la constante de Freundlich (1/g) qui indique la capacité de sorption adsorbant.

n: est le facteur d'hétérogénéité.

Pour cette théorie [36] l'adsorption est rétablie par la formation des multicouches de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. La forme logarithmique donne une équation linéaire :

$$\text{Log } Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq I.2})$$

Forme non linéaire	Forme linéaire
$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	$\text{Log } Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$

K_F (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes, $n < 1$ Le graphe décrivant $(\log Q_e) = f(\log C_e)$ donne une droite de pente $1/n$, dont l'ordonnée à l'origine est $\log K_F$. Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre n dans l'équation de Forme non linéaire Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple.

I.8.1.2. Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir [37] permet de calculer une isotherme d'adsorption de type I. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'une monocouche adsorbant. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'une monocouche d'adsorbant. Les hypothèses sur lesquelles repose le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir sont les suivantes :

- Surface de l'adsorbant est uniforme.
- Molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur les autres.
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme.
- Adsorption maximale seulement une monocouche est formée.
- Site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- Nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Réaction d'adsorption est réversible. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq I.3})$$

Forme non linéaire	Forme linéaire
$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$

Q_e : est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_{max} : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : la constante de Langmuir (L/mg).

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

Les valeurs de K_L et Q_{max} peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$



Figure. I.6 : Modèle d'adsorption en monocouche [38].

I.9. Cinétiques d'adsorption :

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés dans la littérature pour évaluer le processus d'adsorption. Les deux modèles, le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre, sont les plus étudiés pour modéliser la cinétique d'adsorption et déterminer certains paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

I.9.1. Modèles basés sur la réaction :

I.9.1.1. Modèle cinétique pseudo-première ordre (modèle lagergren) :

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq I.6})$$

Avec :

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant «t» (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - (K_1/2,303)t \quad (\text{Eq I.7})$$

I.8.1.2 Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre :

Une autre expression couramment utilisée est celle de "pseudo-second ordre". Ce modèle fait référence à l'existence de la chimisorption, un échange d'électrons, par exemple, entre une molécule adsorbée et un adsorbant solide. Il est donné par la relation suivante [39]:

$$(dq_t/dt) = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq I.8})$$

Avec:

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, on trouve:

$$(t/q_t) = (1/K_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (\text{Eq I.9})$$

I.9.2. Modèles basés sur la diffusion :

I.9.2.1. Modèle de la diffusion intra-particulaire :

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnelle en avec la racine carré du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20% de la capacité maximale [40].

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par:

$$q_t = K_{int} . t^{0,5} + C \quad (\text{Eq I.10})$$

Tel que:

K_{int} : la constante de la diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{1/2}$).

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite [41].

I.10. Les applications de l'adsorption:

Le phénomène d'adsorption est très important pour les processus de teinture. Par exemple, lors de la teinture de la laine, le colorant est d'abord adsorbé, puis une réaction chimique se produit à la surface.

Voici quelques exemples d'applications de l'adsorption :

- Le traitement d'air chargé en composés organiques volatils
- La récupération des métaux lourds des eaux résiduaires industrielles.
- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de diverses substances sur un adsorbant donné)[42,43].

Conclusion :

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation. L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

Chapitre II

Les colorants

II. Introduction :

Les colorants sont largement utilisés dans l'imprimerie, les produits alimentaires, les cosmétiques et les cliniques. Cependant, ces colorants sont source de pollution lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement.

Ces pigments sont reconnus depuis la préhistoire et sont d'origine naturelle, animale, végétale ou même minérale, depuis l'Antiquité où les Egyptiens synthétisaient des pigments minéraux.

Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} ou 20^{ème} siècle. Le développement de l'industrie des pigments a été fortement lié au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Aujourd'hui, la synthèse des pigments est un domaine majeur et important de la chimie. Les colorants sont utilisés dans l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, du cuir, de la fourrure, du bois, des matières plastiques et des plastiques.

II.1. Définition

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel (d'origine animale ou végétale) ou synthétique (chimique ou biochimique), généralement organique. Il est utilisé pour la coloration des produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, textiles, etc. [44]
Outre sa couleur propre, un colorant doit également posséder une propriété tinctoriale.

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayons lumineux du spectre visible (380 à 750 nanomètres). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion.

Le tableau II.1 : donne les principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques [10].

Groupements chromophores		Groupements autochromes	
(-N=N-)	Azo	(-NH ₂)	Amino
(-NO ou -N-OH)	Nitroso	(-NHCH ₃)	Méthylamino
(=C=O)	Carbonyl	(-N(CH ₃) ₂)	Diméthylamino
(-C=C-)	Vinyl	(-HO)	Hydroxyl
-NO ₂ ou =NO-OH)	Nitro	(-OR)	Alkoxy
(>C=S)	Sulphure	Groupements donneurs d'électrons	

II.2. Types des colorants :

Une substance colorée est souvent définie par sa capacité à absorber les rayons lumineux du spectre visible. Tous les composés qui répondent à cette définition peuvent différer par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [45].

Il existe deux types de colorants :

a) Les colorants naturels

Les premiers colorants utilisés étaient d'origine minérale (poussières colorées), et depuis que l'homme a réussi à maîtriser les techniques textiles, il a utilisé des colorants d'origine végétale ou animale [46].

b) Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques ont progressivement remplacé les colorants naturels. Le premier colorant synthétique a été découvert par hasard par le chimiste britannique W. H.H. Perkin en 1856 [47]. Obtenu à partir d'aniline extraite du goudron de houille par de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, il teint la soie en violet. Le tableau II.2 énumère quelques-unes des origines des colorants naturels et synthétiques [48].

Les colorants sont des composés dont les matières premières sont des molécules telles que le benzène issu de la distillation du charbon. Les intermédiaires sont produits par une série de processus chimiques, qui impliquent généralement le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans la matière première par des éléments ou des radicaux spécifiques. Ces intermédiaires sont ensuite utilisés pour fabriquer le colorant final. Les colorants synthétiques, dont les propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation, dominant actuellement le marché [49].

Tableau II.2 : Quelques types de colorants naturels et synthétiques [50].

Origine	Source	Colorant	Coloration
Végétale	Gaude (Resedalutéol)	Lutéal	Jaune
	Racine de la garance (Rubiaticocum)	Alizarine	Rouge

	Indigotier et Isatis	Indigo	Bleu
Animales	Cochenille (Coccusacti)	Rouge Ecarlate	Rouge
Synthèses	Réactions de la Synthèse	Mauvéine	Violet
		Fushine	Rouge

II.3. Classification des colorants :

II.3.1. Classification chimique :

II.3.1.1. Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques se caractérisent par la présence d'un groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui relie deux groupes alkyles ou aryles identiques ou non identiques (azoïques symétriques et asymétriques). Ces structures, généralement basées sur le squelette azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou semi-aromatiques liés par un groupe azo-chromophore [51,52]. Les pigments azoïques sont divisés en plusieurs catégories : Les colorants azoïques basiques, acides, directs, réactifs, solubles dans l'eau, et les colorants azoïques dispersés, non ioniques, insolubles dans l'eau.

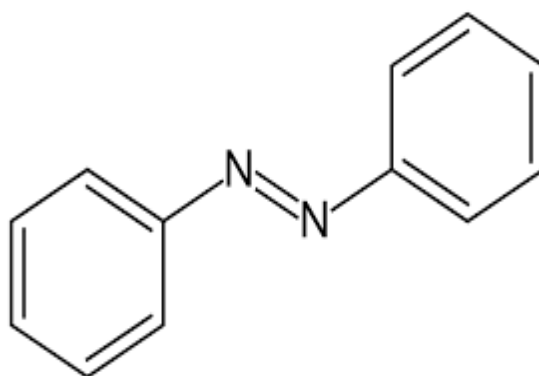


Figure II.1: Structure générale des colorants azoïques.

II.3.1.2. Colorants anthraquinoniques :

Sur le plan commercial, ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, indique que le chromophore est un anneau de quinone auquel peuvent être attachés des groupes hydroxyles ou aminés [53].

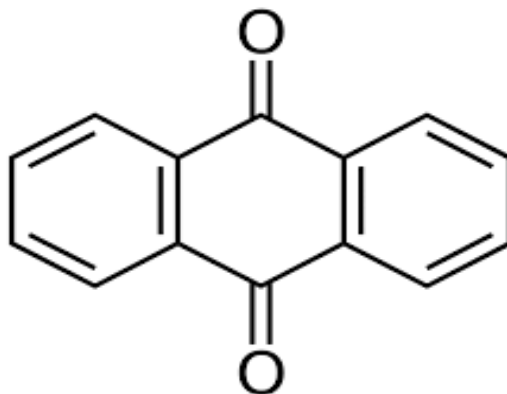


Figure II.2 : Formule chimique d'anthraquinoniques.

II.3.1.3. Les colorants indigoïdes :

Les pigments indigo tirent leur nom du pigment indigo dont ils sont dérivés. Les isotopes sélénique, sulfurique, oxygénique et oxygéné du bleu indigo produisent des effets de couleur significatifs allant de l'orange au turquoise. Les colorants indigo sont également utilisés comme colorants textiles, comme additifs dans les produits pharmaceutiques et les confiseries, et dans les diagnostics médicaux [54,55].

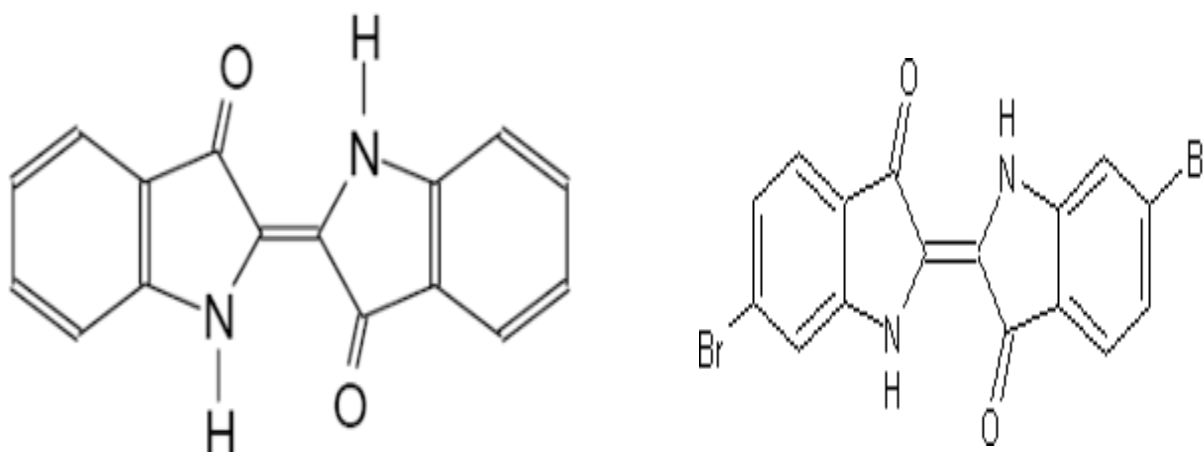


Figure II.3: Structure générale des colorants indigoïdes.

II.3.1.4. Colorants du triphénylméthane :

Les colorants triphénylméthanes sont dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure comportant trois anneaux phényles attachés à un carbone central. Cette structure de base se retrouve dans un grand nombre de composés organiques colorés. Le colorant triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent l'une des plus anciennes classes de colorants synthétiques.

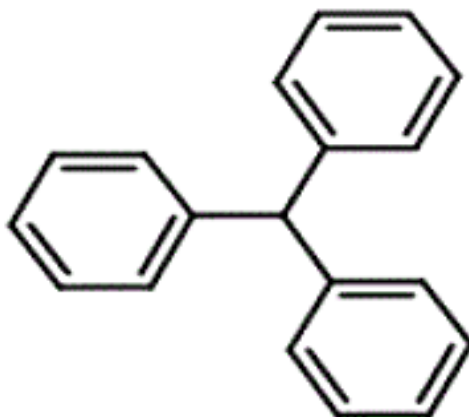


Figure II.4: Structure générale du colorant triphénylméthane.

II.3.1.5. Les colorants xanthènes :

Les pigments de xanthine sont des composés dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont fortement fluorescents. Leurs propriétés en tant que marqueurs dans les accidents maritimes ou en tant que traceurs de flux dans les rivières souterraines sont bien établies. Ils sont également utilisés comme colorants dans l'alimentation, les cosmétiques, les textiles et l'imprimerie [56].

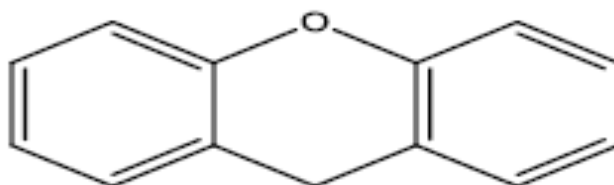


Figure II.5: Structure générale des colorants xanthènes.

II.3.1.6. Colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [57,58].

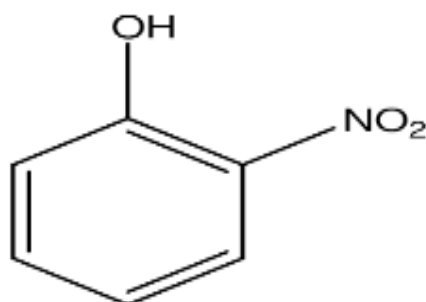


Figure II.6: Structure générale des colorants nitrosés.

II.3.1.7. Les colorants phtalocyanines :

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [59].

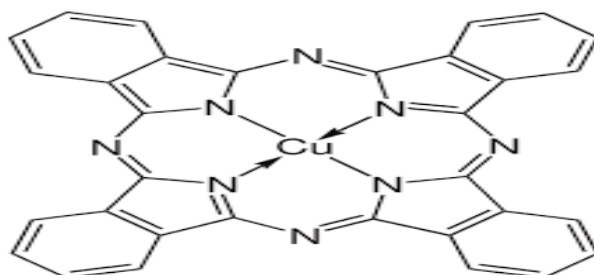


Figure II.7: Formule chimique du phtalocyanines.

II.3.2. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation.

II.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau : On a plusieurs sous classe.

II.3.2.1.1. Les colorants acides ou anioniques :

Ces colorants contiennent une ou plusieurs fonctions acides, principalement COOH, SO₃H et SO₃Na. La fonction acide agit comme un solvant, facilitant l'ionisation de la molécule de colorant dans le solvant [60].

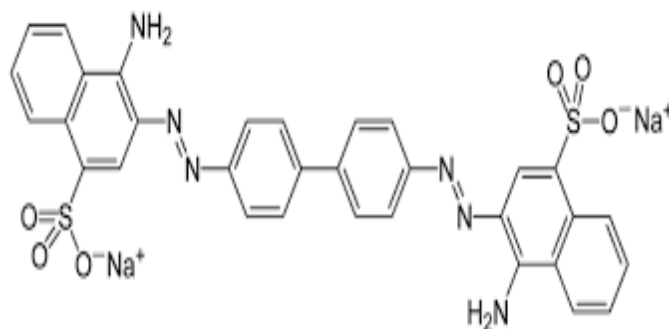


Figure II.8 : Formule chimique du Rouge Congo.

II.3.2.1.2. Colorants basiques ou cationiques :

Classe de pigments porteurs d'ions positifs et connus pour leurs teintes vives. Ces colorants basiques sont constitués de grosses molécules et sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe avec la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La persistance des colorants basiques sur ces fibres est très faible. L'intérêt pour ces colorants a été ravivé par l'avènement des fibres acryliques, qui permettent d'obtenir des teintes très vives et résistantes [61].

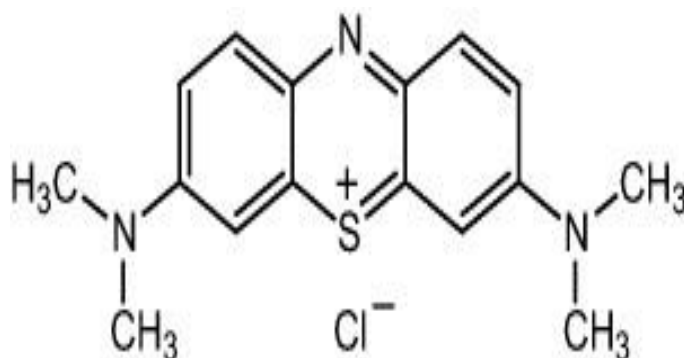


Figure II.9 : Formule chimique du Bleu Capri.

II.3.2.1.3. Les colorants métallifères :

L'élément métallique est incrusté dans la molécule du colorant. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière ainsi qu'à l'eau [62]. On peut citer le gris Irgalane BL [63] qui présente la structure ci-dessous.

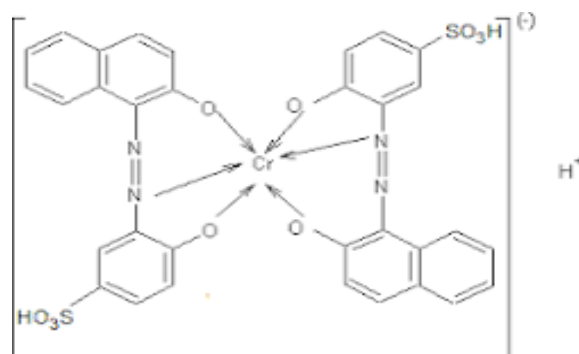


Figure II.10 : Formule chimique du Gris Irgalane BL.

II.3.2.1.4. Les colorants mordonnables :

Pour avoir une bonne fixation d'un colorant, on le complexe avec un cation comme, Al^{3+} , Cr^{3+} qui sert de liant avec la fibre. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates.

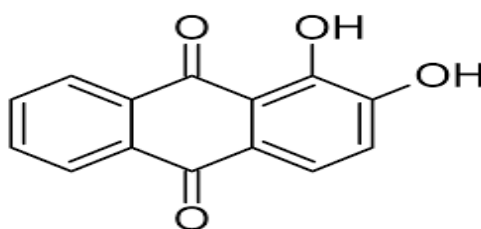


Figure II.11. Formule chimique de l'Alizarine.

II.3.2.1.5. Les colorants directs :

Ils sont solubles dans l'eau et ont une grande affinité pour les fibres de cellulose. Cette affinité est due à sa forme linéaire et à la compatibilité des noyaux aromatiques. Le rouge Congo permet donc de teindre directement le coton sans utiliser d'additifs. De plus, il permet une grande variété de couleurs et est facile à appliquer et à utiliser. Ils se caractérisent toutefois par une faible stabilité à l'état humide [64].

II.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau :

II.3.2.2.1. Les colorants de cuve :

Les colorants d'aquarium sont insolubles et doivent être convertis en dérivés leuco par réduction alcaline. Les colorants d'aquarium peuvent être utilisés pour teindre les fibres de

cellulose et les polyimides et produisent des colorants très puissants. L'indigo est connu depuis longtemps comme colorant d'aquarium [65].

II.3.2.2.2. Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Cette classe de pigments est actuellement la plus utilisée, représentant plus de 50 % de la production mondiale de pigments [66,67]. Ces colorants se caractérisent par la présence d'un groupe azoïque dans la molécule (-N=N-) reliant deux anneaux benzéniques.

II.3.2.2.3. Les colorants au soufre :

Ces colorants insolubles dans l'eau sont obtenus par dissolution de dérivés aminés ou de phénol en présence de soufre ou de sulfures. Ils ne peuvent être utilisés en teinture que s'ils sont réduits en dérivés leuco qui a une affinité pour les fibres. Après la teinture, le colorant est réoxydé sous sa forme insoluble qui reste attachée aux fibres [68].

II.4. Utilisation des colorants :

Les colorants sont largement utilisés dans l'imprimerie, les produits alimentaires, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques, mais surtout dans l'industrie textile en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de formulation et de leur variété de couleurs [69] :

- ✓ Résistance à l'abrasion.
- ✓ Stabilité photolytique des couleurs.
- ✓ Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

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

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

II.5 Le colorant et leurs impacts

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

II.5.1. Toxicité sur la santé humaine

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être :

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [70].

II.5.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants sont toxiques pour l'environnement aquatique et provoquent la destruction directe des communautés aquatiques [71]. La fuchsine, à des concentrations supérieures à 1mg/litre, a un effet lent sur la bioactivité des algues [72]. Les rejets des usines, des teintureries et des usines textiles sont une source de différents types de pollution, tels que : Augmentation de la DBO₅ et de la DCO, entraînant un retard de la photosynthèse [73].

II.5.3. Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, en effet il est une source d'alimentation importante de l'homme.



Figure II.12 : inflammation de la peau des pieds à cause le contact avec un colorant [74].

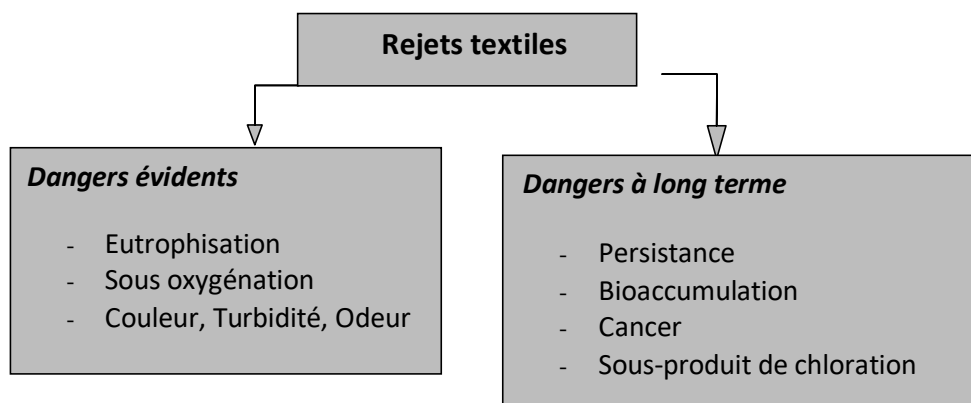


Figure II.13 : Dangers des rejets Textiles [75].

II.6. Procédés d'élimination des colorants :

L'utilisation intensive et irrationnelle des colorants et les risques énormes qu'ils représentent pour la qualité de l'environnement et la santé humaine ont conduit à un certain nombre de projets visant à éliminer ces polluants. Des procédés biologiques, physiques et chimiques ont été développés pour éliminer ces colorants des milieux aquatiques.

✓ Physiques et physico-chimiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse, filtration.

✓ Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂)
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique.

- Résine échangeuse d'ions.

✓ **Biologique**

- Traitement aérobie.

- Traitement anaérobie [76].

Conclusion :

Ce chapitre, concernent une synthèse bibliographique sur les colorants et la mise au point de les procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants. Parmi les procédés développés de l'adsorption sur la Rhodamine B. Ainsi que l'application de la Rhodamine B.

CHAPITRE III

Les Biosorbants

III. Introduction

La purification par adsorption d'espèces naturelles est aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes et est largement utilisée pour la décontamination et la purification dans un large éventail de domaines, des industries pétrolière, pétrochimique et chimique aux applications environnementales et pharmaceutiques. Depuis la découverte des sorbants à la fin du XVIIIe siècle, la préparation et l'utilisation des sorbants dans divers domaines n'ont cessé d'évoluer. Aujourd'hui, on se préoccupe de plus en plus de l'environnement dans lequel les gens vivent, et l'objectif est souvent d'éliminer les déchets de différentes origines, ou plutôt de les récupérer et de rendre le recyclage possible et économique [77].

III.1 Définitions

La biosorption est un mécanisme de détoxification important dans de nombreux écosystèmes et organismes. Il s'agit d'un processus physico-chimique naturel et passif (c'est-à-dire qu'il ne nécessite pas d'énergie). Il fonctionne chez certaines espèces de bactéries, de champignons, de plantes ou d'animaux et leur permet de bioconcentrer passivement certains métaux, radionucléides, minéraux ou molécules organiques toxiques [78]. Bien que l'utilisation de la biomasse pour le nettoyage de l'environnement existe depuis un certain temps, les scientifiques et les ingénieurs espèrent que ce phénomène constituera une alternative économique pour éliminer les métaux lourds toxiques des eaux usées industrielles et contribuer à la dépollution de l'environnement.

III.2 Origines des biosorbants

Les biosorbants sont essentiellement des déchets agricoles et industriels dotés de propriétés d'adsorption intrinsèques. Ils comprennent des résidus végétaux tels que l'écorce de pin ou de hêtre, la bagasse, l'herbe de vétiver, la pulpe de betterave, la fibre de jute, la noix de coco, le coton, les graines de tamarin, le sagou, les balles de riz ; ou des résidus animaux, tels que la biomasse bactérienne vivante ou morte, les algues, les levures, les champignons, les champignons, les algues et autres [79].

III.3 Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel.

a- Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants à base d'eau font référence à la biomasse constituée d'espèces animales et végétales. Il a été démontré que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption, principalement en raison de ses propriétés physiques et chimiques [80]. Toutefois, la biomasse morte est préférable, car elle élimine les problèmes de toxicité, de nutrition et d'entretien du milieu de culture [81].

b- Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants comprend des matériaux d'origine végétale, provenant soit du secteur agricole, soit d'un processus industriel. Ces matériaux sont riches en tanins, ce qui leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [82] grâce aux groupements polyhydroxypolyphénols qu'ils contiennent. A proprement parler, il n'y a pas de distinction stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle. En effet, les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale, les écorces et les sciures, peuvent provenir des deux sources. Leur capacité d'adsorption est généralement attribuée aux matériaux polymères qui les composent. Par ordre décroissant d'abondance, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, la pectine, la lignine et les protéines [83].

III.4 Propriétés des biosorbants**III.4.1 Propriétés physiques :****III.4.1.1 La structure poreuse :**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par sa surface spécifique et son volume poreux exprimés en m^2/g et cm^3/g , respectivement [84]. Le tableau III.1 présente les principales propriétés physiques de certains des biosorbants originaux. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure des pores de ces matériaux, qui ont des valeurs de surface spécifique bien inférieures à celles du charbon actif commercial. La distribution globale de la taille des pores des charbons actifs et des biosorbants indique que l'adsorption des contaminants sur ces deux types de matériaux se produit par des mécanismes différents [85].

III.4.1.2 Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant mesurée par adsorption en phase gazeuse est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par la

molécule adsorbée en monocouche. Cette méthode est basée sur les travaux de Brunner Auer, Aimé et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption d'azote (N_2) à 77 K pour caractériser la structure poreuse du charbon actif. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais toutes ces méthodes utilisent également les résultats de l'adsorption d'azote à 77 K [84].

Tableau III.1. Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants [86].

Matériau	S_{BET} (m^2/g)	V_t pore (cm^3/g)	ρ (kg/m^3)
Ecorces de mandarine	119.3	0.38	-
Fibre de noix de coco	1.186×10^{25}	3.9	0.62
Peau des tiges du tournesol	1.6-3.9	-	-
Ecorce de pin	22-25	-	-
Écorce de cyprès	11-18	-	-
Déchet de maïs	37-43	0.31-0.65	-
Noyau d'olive	0.187	-	1.25
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038
Écorce de bois dur	25-32	-	-
Coquilles de graine	614.01	0.4722	-

III.4.2. Propriétés chimiques

III.4.2.1. Composition élémentaire :

La composition élémentaire des sorbants influence fortement la chimie de surface. Le tableau (II.2) résume les principaux éléments qui composent certains biosorbants. Ces données mettent en évidence la similitude de la composition élémentaire du charbon actif commercial et des biosorbants. Cependant, ces deux types de matériaux ont des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, presque deux fois plus de carbone dans les charbons actifs commerciaux, et des teneurs plus élevées en oxygène et en hydrogène dans les biosorbants. Cette grande différence dans la teneur des éléments constitutifs peut être attribuée notamment à la carbonisation [86].

Tableau III.2. Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants.

Biosorbants	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46,1± 0.04	6,1± 0,04	/	1,2± 0,02 [29]
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,30 [30]
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	[31]
Charbon actif	97.05	/	1.48	1.625
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	[32]

III.4.2.2 Chimie de surface :

La fonctionnalité de la surface d'un matériau peut grandement influencer ses propriétés d'adsorption. La nature basique ou acide de la surface d'un adsorbant détermine sa capacité à retenir les contaminants, et les propriétés et caractéristiques chimiques de l'adsorbant sont directement liées à la nature des groupes fonctionnels présents à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, la présence de complexes de surface oxydés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactoniques, confère au matériau un caractère acide, tandis que la présence de fonctions de type pyrène, chrome ou carbonyle lui confère un caractère basique [87].

III.4.2.3 La fraction par étale des biosorbants :

La paroi d'un biosorbant est généralement constituée de cellulose et d'hémicellulose, ainsi que de tanin et de lignine insoluble dans l'eau. L'hémicellulose est la plus facilement biodégradable, tandis que la cellulose est plus ou moins résistante selon sa composition. La cellulose et l'hémicellulose sont souvent associées à la lignine sous la forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessible aux micro-organismes [87].

III.5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants:

L'efficacité d'un biosorbant est mesurée en déterminant la capacité d'adsorption du matériau et les paramètres associés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est utilisée pour déterminer le volume de l'adsorbant en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique d'adsorption est utilisée pour déterminer le temps de contact entre l'adsorbant et le contaminant. [87].

III.5.1 La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un biosorbant détermine la quantité de contaminants que le matériau est capable d'adsorber dans des conditions de fonctionnement spécifiques. C'est le principal critère utilisé pour estimer la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligrammes (mg) ou en milli-moles (mmol) de contaminants adsorbés par gramme de matière sèche. Pour évaluer la capacité d'adsorption d'un matériau, on analyse les réactions d'équilibre résultant de la fin du temps de contact entre l'adsorbant et l'absorbant. Pour ce faire, on utilise une isotherme d'adsorption [87].

III.5.2 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est la deuxième variable qui indique la performance d'épuration d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de contaminants adsorbés en fonction du temps. La cinétique fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et la manière dont les solutés passent de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'une substance peut être modélisée par un certain nombre de modèles, tels que : Le modèle de Lagrin (modèle de premier ordre), le modèle cinétique de second ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire, etc. [87].

Conclusion :

Les biosorbants sont des matériaux naturels ou modifiés utilisés pour éliminer les polluants et contaminants de l'eau ou d'autres milieux. Ils sont souvent dérivés de biomasse comme les déchets agricoles tels que les coquilles de noix de coco, les peaux de banane, les graines de lin ...etc. Les biosorbants présentent plusieurs avantages.

Ces ressources agricoles offrent un potentiel considérable pour des solutions environnementales innovantes en aidant à éliminer des polluants comme la rhodamine B de manière durable et efficace.

Références Bibliographiques

Références

- [1].BOURASO. « Propriétés absorbantes d'argiles pontée sorganophiles: Synthèse et caractérisation », Thèse d'Etat, Université de Limoges, France15, (2003).
- [2].BOUAZZA F, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées », MEMOIRE Magister, UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID–TLEMEN, P : 1-4-5, (2012)
- [3].Y. You, H. Zhao, George F. Vance, «Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Colloide and Surfaces», A: Physico-chemical and Engineering Aspects205 (2002)161-172.
- [4].Ahmed M J, Dhedan S K, (2012), «Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene bleu adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons», Flui. Phase. Equil.317 (2012)9-14.
- [5]. Benamraoui F, (2014), « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas Setif-1 ufas (Algérie).
- [6].L.NAIDJA, « Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », Constantine: Université de Mentouri, (2010).
- [7] .T. A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. «Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals», Science of the Total Environment, (2006).
- [8]. B. Ouarda, Ch. Khadîdja, « Elimination du Bleu Méthylène et de Rhodamine B par une biomasse locale», mémoire de Master, université de Mostaganem, (2021), p : 4.
- [9]. KANIA. A. «Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau », Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois : faculté (2010), p : 172.
- [10].N. Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008) es sciences Jean Perrin, (2010), p : 172.
- [11].SREEREMYA S. Adsorption-Review .International Journal of Advance Research and Development. (2017), Volume2, N°.2, p: 1-4.
- [12].Bougdah N, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, (2007).
- [13].Talidi. A, «Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée », Thèse de doctorat.
- [14].R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron (1980).

Références

- [15].M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir (1998).
- [16].Sedira N, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [17] .N. BOUZIANE, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre» Constantine.
- [18].OUSLIMANI N (2012), « Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, option chimie de la matière et de l'environnement », université de BUOMERDES, p : 24-25.
- [19]. ANONYME, « Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques », Fiches Traitements, Adsorption, p : 2.
- [20]. W.W.Echenfelder, technique de documentation, 26-125, Paris, (1982).
- [21]. B.Adams, H.C.Thomas, Am.Chem.Soc., 8 ,79-86, (1944).
- [22].NAIT MERZOUG N (2014), « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques ». Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, p : 50.
- [23].AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all. (2014), « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers », J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) :1927- 1939.
- [24] .C. Cardot Génie de l'environnement, « les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques », cours et problèmes résolus. Edition Ellipses (1999).
- [25]. YAHIAOUI N (2012), « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45.
- [26]. Lesage N. (2005), « Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels », Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. P: 302.
- [27]. I. Osasona, O. O. Ajayi, A. O. Adebayo, «Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of the Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution Using Cow Hooves», Adv. Phys. Chem., vol. 2014, p: 1–8 (2014).
- [28]. Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr. (2009).

Références

- [29]. Balistrieri L.S, Murry J.W, The surface chemistry of goethite (FeOOH) in major ions seawater, Am. J. Sci. 281 788_806 (1981).
- [30]. I. Langmuir, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6, 1361-1403, 1915. LANGMUIR. (1916). Modelisation of Adsorption, Phy Rev, Vol 6, p: 79-80.
- [31]. Babakhouya. N, « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [32]. CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide- solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013
- [33]. Freundlich H.M.F. (1926). Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, UK.
- [34]. Freundlich H.M.F. (1906). Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, p: 57, 385-470.
- [35]. H. M. F. Freundlich; J. of Physical Chemistry, 57A, 385, 1906.
- [36]. F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux".
Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998).
- [37]. Laroui. F. Haffaf. M, « Elimination d'un colorant et d'un métal lourd par la sciure de bois modifiée », mémoire d'ingénieur, université de Mostaganem, (2011).
- [38]. Ho YS, McKay G, « Kinetic model for lead (II) sorption onto peat », Adsorption science and technology, (1998), 16, p: 943-55.
- [39]. AKSAS. H, (2013), « Etude 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, p : 23-24-93-120.
- [41]. FAYOUD. N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A, (2015), « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois », J. Mater. Environ. Sci. 6 (11): 3295-3306.
- [42]. Al Mardini. F, (2008), « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux- Effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers.
- [43]. SEDIRA. N, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique », option environnement et traitement des eaux .université de Souk Ahras, (2013), p : 37-39 - 149.
- [44]. GUEDIDI. H, « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques », Thèse de doctorat : chimie. Université de Grenoble : l'École Doctorale SISEO, (2015), p : 230.

Références

- [45]. W. J. Weber., B. M. Vanvielt, Ann. Arbor. Sci. Publ, Ann. Arbor, 1, 15, (1980)
- [46]. Encyclopédie Universalis 2008/ Colorants Chimie de Mulhouse (ENSC Mu) Chef de l'Unité Chimie Textile au Centre de Recherches Textiles Mulhouse.
- [47]. A. Hadj, N. Benselka, « Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles », Thèse de doctorat en Chimie des matériaux, Université de USTO Mohamed Boudiaf, (2015).
- [48]. M. CAPON, V. COURILLEAU, C. VALTE, « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, Berlin Spinger, ISBN 2-9502444-2-4, (1996), p : 14-16.
- [49]. M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, 1982, p : 211-222.
- [50]. M.R. GHEZZAR, « traitement par plasma goliard de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, université de Mostaganem, (2007).
- [51]. Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Université de Marne-
- [52]. S. Hammami, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, M. Dachraoui , « Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study ». Chemosphere, (2008).
- [53]. S. Sandhya, « Biodegradation of Azo Dyes under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase, Biodegradation of Azo Dyes », The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2010), La-Vallée le 24 September 2004.
- [54]. Elodie ZAWLOTZKI GUIVARCH, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Université de Marne.
- [55]. M. Stolte, M. Viet, Acta Endos. 31 (2) (2001) p: 125–130.
- [56]. S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) p: 109–142.
- [57]. N. Lamri, « Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire de magister en chimie », Université Mentor de Constantine, D. Ghosh, G. Bhattacharyya, Applied Clay Science - Journal – Elsevier, (2010).
- [58]. D. Merouani, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat en chimie, (2011).

Références

- [59]. A. Bengrine, « Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite. Mémoire de magistère en chimie », Université Abou BekrBelkaid Tlemcen, (2011).
- [60]. Y. Fu, T. Viraraghavant, Fungal de colorization of day wastewater: a review. Bioresearches technologies, (2001).
- [61]. Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dradic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia. R, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, (2011), p : 209-238, (2010).
- [62]. Brossard .I, (1970), «Technologie des textiles», 4^{ème} Editions DUNOD, Paris, 254.
- [63]. MAJAULT.J, « Textiles chimiques, fibres modernes», Editions Eyrolles, 161.
- [64]. BAGHRICVHE O, (2005), « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O. A 's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse », Mémoire de magister en science exacte, option chimie, université de Constantine, p : 3-9- 10.
- [65]. Beldjilali .M, Derbal. N, « Elimination du colorant vert benzyl F-2B par hydrotalcite à base de Mg-Al- et échangée au SDS », (2006).
- [66]. DEPA, (2000), « Danish Environmental Protection Agency», Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes.
- [67]. Bauer, Jacques, Kalt. A, Photochem.J, Photobiol. A:chem, (2001) 140, p : 87-92.
- [68]. SAIDI F, (2013), « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée », Mémoire de magister en chimie, option chimie inorganique et environnement, université de Tlemcen, p : 4- 8- 12.
- [69]. A. R. Djafer, « Traitement biologique des eaux usées : Etude statique et Dynamique », Thèse de doctorat en science, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2014).
- [70]. GHEDABNA DJIHED, « Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau », mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), (2016), p : 8-18-19
- [71]. Asfour .H.M. Nasar .M.M. Pinto .N.G, (1985), «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon», Langmuir, p: 15, 5997-6003.
- [72]. Bringmann.G, Kuhn.R, (1959), Ges. Ing, p: 80,115-120.
- [73]. Poots.V.J.P. McKay G, Heal J.J, (1978), «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II», J. Water Wood Research: p : 10, 926-935.
- [74]. Shivaji S, Ranyana S, Roy D, (2004), Aquantictotoxicology, p: 66,319-329.

Références

- [75]. EPA, «Integrated Risk Information System Azobenzene CASRN», p : 103-33-3,1998.
- [76]. E. Errais, « Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [77]. O. Sofiane, M. Abdelhak, Mémoire de fin d'études «E.puration des eaux chargée se métaux lourds (Cadmium, plomb) par adsorption sur des biosorbants» (Marc de café, grignons d'olives et noyaux de dattes).
- [78]. Volesky.B, « Biosorption of Heavy Metals», (1990), Florida, CRC Press (ISBN 0849349176).
- [79].Ouldmoumna Aoumria, (2013), «étude de la bisorption des certains colorants basiques», Université de Mostaganem.
- [80]. Gregorio Crini. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biores.Technol.*, (2005), 97, p: 1061-1085.
- [81]. Chandra Sekhar. K, Subramanian .S, Modak J.M., Natarajan K.A. « Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control». *Int. J. Miner. Process.* (1998), 53, p : 107-120.
- [82].Susan E. bailey, Trudy J. Olin, R. Mark Bricka, D. Dean Adrian. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals . *Water Res.*, (1999), 33, p: 2469-2479.
- [83].Kumar .U, Bandyopadhyay. M, «Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated Bioresource technology», (2006), 97, p: 104-109.
- [84]. M. M. Mortland, S. Shaobai, S. Boyd, *Clays and Clay Minerals*, 34 (581), (1986).
- [85]. F. Ben Brahim, H. Bellil. «Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution».
- [86]. SAAB INSAF, BERKANE BEN KOIBICHE KHAOULA, « étude de la variation des rapports adsorbant /catalyseur sur la dégradation du phénol 2021/2022 ».
- [87].Ikram khaoula Dammane, samra moussa «traitement d'une substance polluante par adsorption en utilisation un support pour eux a base de graines de figues de barbarie 2020/2021».

Chapitre IV

Partie

expérimentale

IV. Introduction

Dans le cadre de la valorisation des déchets agricoles, il nous assemblé utile d'utiliser les déchets de graines de lin dont l'abondance au niveau des rejets et des ordures. Le matériel végétal utilisé dans notre étude sont les graines de lin, *Linum usitatissimum* L qui s'appellent localement « Zaria'at el ketan » [1], achetées auprès d'un herboriste de la ville de Mostaganem, ce dernier utilise les graines de Lin pour extraire l'huile et après jette les déchets.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les moyens et les méthodes expérimentales que nous avons exploités pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques, du polluant et biosorbant suivie d'une description du dispositif expérimental utilisé. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

IV.1. Adsorbants naturels :

IV.1.1. Qu'est-ce que les graines de lin ?

Dès les premiers âges de l'humanité la culture du lin existe, cette culture est souvent réussie sur une terre fraîche et légère. Le lin est une plante médicinale cultivée comme source de fibres depuis 5000 ans avant J-C et maintenant elle est cultivée pour son huile d'intérêt [1]. La culture de lin constitue la troisième culture de fibres naturelles, disponible dans plus de 50 pays.

En effet, le Canada est le principal producteur de lin, suivi de la chine, des Etats-Unis et de l'Inde [1]. Le lin est originaire d'Asie, de l'Ouest de la Méditerranée [1], mais ainsi découvert dans des cités lacustres suisses.

L'utilisation du lin a été étendue par l'Egypte des pharaons où certaines momies de pharaons étaient enroulées de 1000 m de bandelettes de lin.

IV.1.2. Composition

La composition chimique du lin varie selon les variétés et les conditions environnementales de la culture de la plante [1].

Les graines de lin sont composées majoritairement d'huile (30-45%), 40% environ de lipides, 30% de fibres alimentaires, et 20% de protéines. L'embryon de la graine est composé essentiellement de protéine et d'huile [1] tandis que ces téguments sont composés de mucilages et de polyphénols. Le Tableau IV.1 ci-dessous montre la composition chimique des graines de lin.

Tableau IV.1: Composition de 100g des graines de lin [1].

Constituant		Composition pour 100g
Energie		534 kcal
Eau (g)		6,96
Protéines(g)		18,3
Fibres(g)		27,3
Lipides(g)		42,15
	Omega3 (Acide α -linoléique)	22,8
	Omega6 (Acide linoléique)	5,9
	Omega9 (Acide oléique)	7,55
	Gras saturé	3,65
Minéraux (mg)		
	Calcium	255
	Fer	5,73
	Magnésium	392
	Potassium	813
	Phosphore	642
Vitamines (mg)		
	B1	1,64
	B3	3,08
	B5	0,98

IV.1.2.1. Protéines

Les graines sont composées de protéines (10 à 30%). Les deux principales protéines des graines de lin sont l'albumine et la globuline, la proportion de ces dernières dépendent des variétés de lin [1].

IV.1.2.2. Lipides

Les graines de lin sont riches en huile (35 à 45%) d'où leur classification parmi les graines oléagineuses. La majorité de cette huile est localisée au niveau des cellules des cotylédons (78%) et de l'endosperme (12%) [1] et (10%) juste se trouve dans la cuticule.

Les graines de lin sont aussi riches en acides gras polyinsaturés (Oméga-3) qui jouent un rôle dans la maintenance des organes, la prévention de diverses pathologies, réduction des taux de lipides et de glucose ainsi que la pression artérielle et le stress oxydatif [1] Glucides.

Les glucides des graines de lin sont résistants à l'action des enzymes digestives humaines [1]. Généralement, les graines de lin possèdent deux types de sucres à savoir l'amidon avec une teneur faible et les fibres alimentaires (25-32%) [1].

Les graines de lin ont une teneur en vitamines du groupe B, vitamine E sous forme de gamma-tocophérol et une petite quantité de vitamine K sous forme de phylloquinone [1].

IV.1.2.5. Cendres et minéraux

Les graines de lin contiennent plusieurs composés minéraux tels que : potasse, soude, magnésium, oxyde de fer, acide phosphorique, chlore, silice [1]; carbonate de calcium, aluminium et des petites quantités de cadmium [1].

IV.1.2.6. Composés phénoliques

Les polyphénols de lin sont composés de faibles teneurs en acides phénoliques (8 à 10 g /kg de lin), en flavonoïdes, en tanins et d'une teneur élevée en lignanes. Ces composés protègent la plante de lin contre les UV, les pathogènes, et les insectes [1].

a) Lignanes

Les lignanes font partis du groupe de polyphénols [1] et de la famille des phytoestrogènes; et elles sont douées des propriétés anti-oxydantes et anticancéreuses [1]. Les graines de lin constituent une source végétale la plus riche en lignanes [1].

b) Flavonoïdes

Ils sont répartis en plusieurs classes : les flavones, les flavonones, les anthocyanines, et les flavanols dans les graines de lin. Ces graines contiennent 35 à 71 mg/100g de flavonoïdes

et en grande quantité de flavonols [1]. Ces flavonoïdes sont responsables de la coloration des graines.

IV.1.3. Utilisation

Le lin et son huile sont utilisés pour divers usages trouvant l'usage industriel dans la fabrication de peinture, vernis, neutraceutique, et l'alimentation animale ainsi son incorporation comme ingrédient dans les aliments transformés. L'utilisation du lin est résumée dans le diagramme suivant [1]:

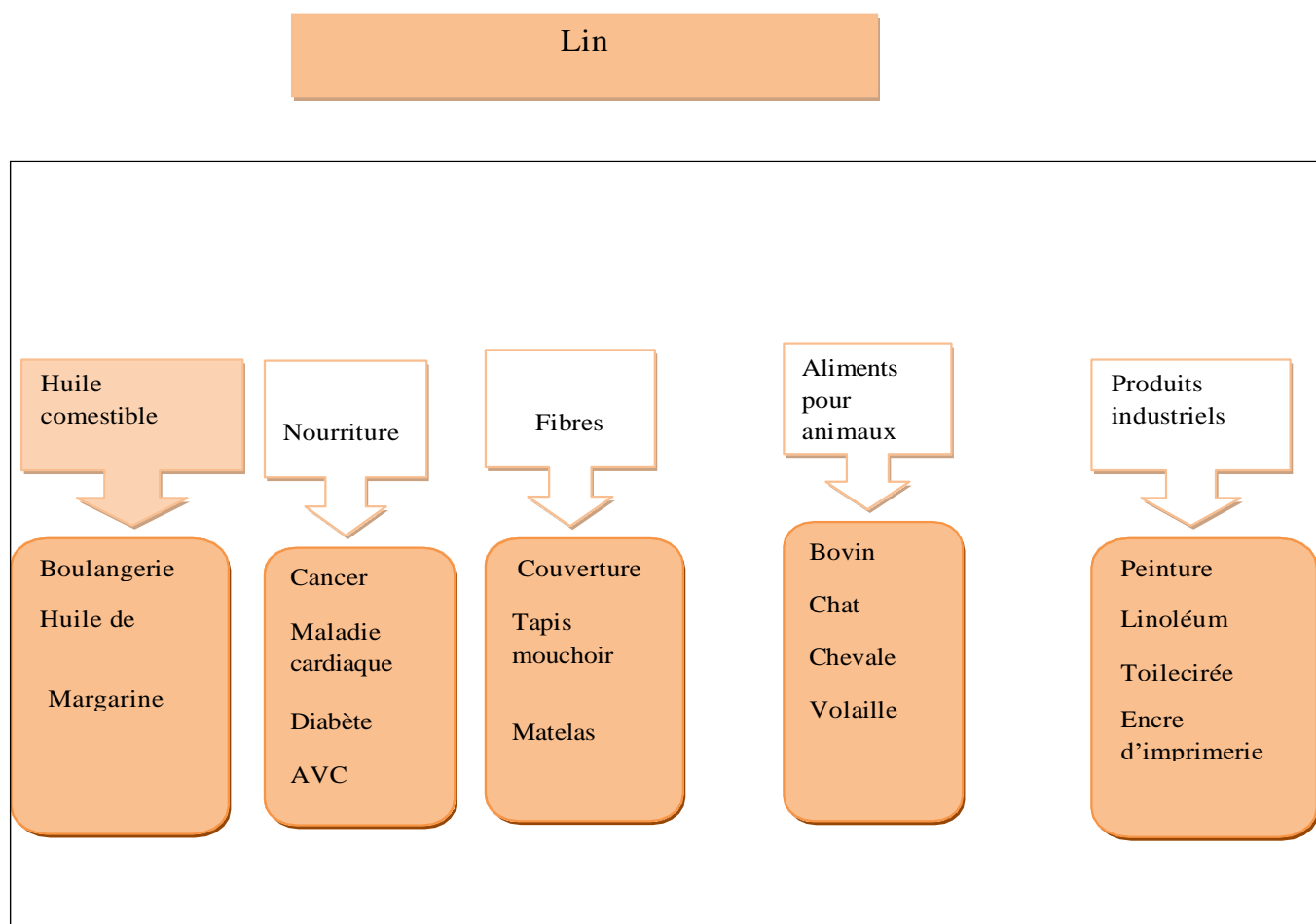


Figure IV.1 : Diagramme d'utilisation du lin [1].

IV.1.4. Effets thérapeutiques

Les graines de lin et leur huile sont de véritables aliments indispensables pour la santé en raison de leurs propriétés de guérison. En effet, le lin est une plante médicinale et son utilisation remonte à l’Egypte ancienne [1]. Effets sur le système respiratoire et immunitaire

Les graines de lin sont efficaces contre les douleurs pulmonaires. Ainsi, elles sont efficaces contre la toux chronique ou aigue, la bronchite, et la cystite chronique, également elles sont utilisées contre l’angine et l’artériosclérose [1]. Les graines de lin sont aussi conseillées pour les personnes souffrant de la sclérose, du manque d’hormones mais aussi un effet considérable sur le système immunitaire.

Notamment, la vitamine E de ces graines augmente l’excrétion de sodium dans l’urine [1]. Effets laxatif et émoullient

Les capacités laxatives et émoullientes des graines de lin sont liées aux capacités de gonflement de ses mucilages en milieu humide. Notamment en cas de constipation chronique les graines de lin absorbent les liquides intestinaux [1]. En outre, les mucilages des graines de lin contribuent à ramollir les selles et faciliter leur évacuation [1].

IV.1.4.3. Effets anti-inflammatoire et anticancéreux

Les mucilages des graines de lin ont un effet anti-inflammatoire réduisant l’irritation du colon dans des affections comme les colites, l’inflammation intestinale et les hémorroïdes [1].

Il y a lieu de signaler que l’ingestion des graines de lin fait prévenir les maladies cancéreuses telles que le cancer du sein, de l’utérus et de la prostate comme elles protègent aussi contre une récurrence [1].

IV.2. Préparation des biosorbants:

Les déchets sont lavés à l’eau du robinet puis à l’eau distillée plusieurs fois avant utilisation, puis séchés dans une étuve à 50°C pendant 24h. Ainsi le bio-sorbant est broyé et tamisé (tamis à mailles $\leq 250\mu\text{m}$) pour avoir une poudre fine. La caractérisation préliminaire ainsi obtenu comprenait la détermination de pH_{PCZ} (pH au point de charge potentiel zéro), l’indice d’iode, l’indice de bleu de méthylène, la surface accessible au Bleu de Méthylène et finalement la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La figure IV.2 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations.

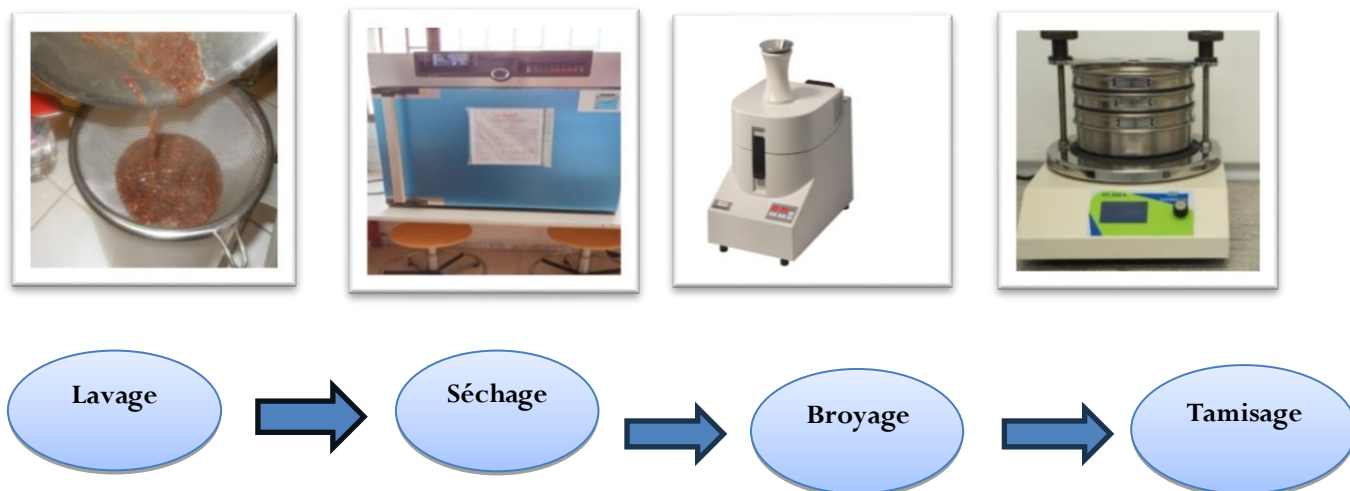


Figure IV.2. Procédés du prétraitement des graines de lin.

IV.3. Modification de structure :

Dans le but d'améliorer l'efficacité d'adsorption de notre bio-sorbant et augmenter la surface spécifique ainsi que la porosité (poudre de graines de lin), nous avons pensé à un traitement thermique pour cela :

30g de poudre de graines de lin ont été traités thermiquement dans un four à moufle (Nabertherm GmbH MORE THAN HEAT 30-3000°C four) [2] à 400°C pendant trente minutes. Le matériau est ensuite refroidi et est prêt à être utilisé :

Notre travail aboutit donc à deux matériaux qui sont :

- Graines de lin à l'état naturel : GLN.
- Graines de Lin traités : GLT.

Les matériaux ainsi préparés feront l'objet d'une série de caractérisation.

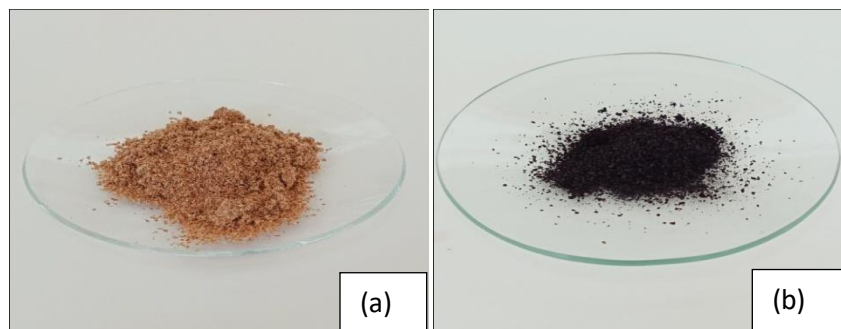


Figure IV.3: GLN (a), GLT (b)

IV.4. Description des techniques de caractérisation:

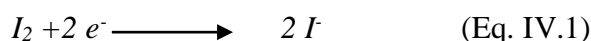
IV.4 .1. Indice d'iode

IV.4.1.1. Définition

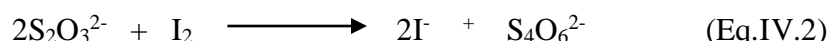
L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir des solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 Å², ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores[3].

IV.4.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques:



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante:



IV.4.1.3. Réactifs

- Solution d'iode (0,1N).
- Solution thiosulfate de sodium pentahydraté (0,1N).
- Solution d'amidon (1%) dans l'eau bouillante.
- Acide chloridrique (5%v/v).
- Solution bichromate de potassium (0,1N).
- Solution d'iodure de potassium (0,1N).

IV.4.1.4. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de

potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jus qu'au trait de jauge (1L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

IV.4.1.5. Détermination de l'indice d'iode

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm^3 de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm^3 de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm^3 du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm^3 du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm^3 , titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm^3 d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V) / 2 \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante:

$$D = \frac{(0,01)^{0,165}}{(R)} \quad (\text{Eq. IV.4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante:

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{M_m} \quad (\text{Eq. IV.5})$$

IV.4.2. Indice de Bleu de Méthylène

IV.4.2.1. Définition

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1mg/L [4]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est 130 \AA^2 [5]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [6-8].

IV.4.2.2. Réactifs

- Bleu de Méthylène.
- Acide acétique fumant.

IV.4.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5mL d'acide acétique fumant dans 900mL d'eau distillée et diluer jusqu'à 1L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200mg/L, peser 1,2g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100mL d'acide acétique (50%) et diluer à 1L.

Préparer une solution intermédiaire de 120mg/L (100 mL) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5mL de solution de BM (120mg/L), les mettre dans des fioles 100mL et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000 ,9000 ,6000 et 3000 μ g/L qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à $\lambda=620 \text{ nm}$.

Procédure:

Peser 0,1g de charbon actif, ajouter 25mL de la solution de BM 1200mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à $\lambda=620\text{nm}$.

Calculs:

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{eq}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

IV.4.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

IV.4.4.1. Définition

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

IV.4.4.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15g de charbon actifs en suite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial}. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final)=pH (initial) est le pH_{pcz} du charbon.

IV.4.5. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Cette technique est utilisée pour l'identification de molécules à partir de longueurs d'onde d'absorption dans le domaine de l'infra rouge moyen. La spectrophotométrie infra rouge est une méthode d'analyse des tractivés, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ compris entre 1 et 1000 μm , soit nombre d'ondes $\nu=1/\lambda$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infra rouge (λ compris entre 2,5 et 25 μm soit ν compris entre 0,04 et 0,4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent [10].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimizu FTIR (Figure IV.4). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de longueur d'onde 4000-400 cm^{-1} .

IV.4.5.1. Protocole expérimental :

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 10 mg d'échantillon sont mélangés à 100 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est en suite comprimé sous

une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur.



Figure IV.4. Spectrophotomètre FTIR.

IV.4.5.2. Choix de la molécule étudiée:

Notre choix s'est porté sur la Rhodamine B qui est un colorant basique de la classe des Xanthènes. Cette classe de colorants comprend les Fluorescéines, les Eosines et les Rhodamines [11,12]. Il peut également être classé comme colorant acide dans la terminologie des teinturiers parce qu'il teint de la laine et de la soie à partir d'un bain d'acide. Ses utilisations industrielles comprennent la teinture du nylon et de l'acétate de cellulose, de cuir, de papier, de plumes; [13] et de produits cosmétiques. Il a aussi une variété d'applications scientifiques. Il est utilisé comme un marqueur biologique, colorant de traçage, capteur solaire et dans les lasers à colorants. Son aspect est la forme des cristaux verts ou une poudre rouge-violette.

Les colorants Xanthènes existent sous une forme neutre ou ionique. Chaque forme possède généralement des propriétés spectrales uniques et celles-ci dépendent fortement de l'environnement local du colorant [11].

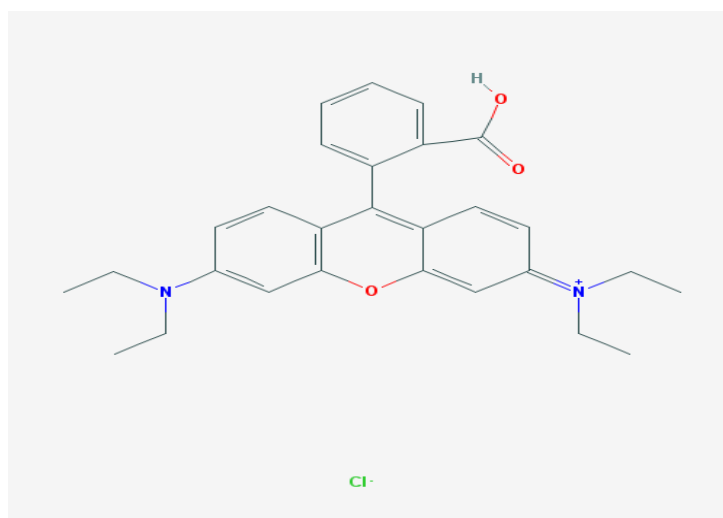


Figure IV.5: la structure cationique de la Rhodamine B [14]

Dans le tableau (IV.2) ci-dessous les propriétés chimiques de RHB.

Tableau IV.2: Propriétés chimiques et physico- chimique de la Rhodamine B [14]

Nom de l'IUPAC	[9-(2-carboxyphényl)-6-(diéthylamino) xanthen-3-ylidène]-diéthylazane;chlorure
Formule moléculaire	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse moléculaire	479,017g/ mol
Comptage des donneurs d'hydrogène	1
Comptage d'accepteur d'hydrogène	5
Catégories	Produits biochimiques et réactifs, Biologie cellulaire
Forme	Poudre verte foncée
T° de fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g/L
pH	3-4à (10g/L dans l'eau)
Conductivité	36µS à (50mg/l dans l'eau)
Masse volumique	0,79g·cm ⁻³

1. Solubilité :

La solubilité de la Rhodamine B dépend de la nature du solvant [15], d'où il a classé le degré de solubilité de la Rhodamine B dans différents solvants suivant un classement croissant, illustré dans le tableau (IV.3) ci-dessous :

Tableau IV.3: La solubilité de La RhB dans divers solvants

<i>Kérosène</i> Insoluble	<i>L'alcool benzylique</i> Moyennement soluble	<i>Acétone</i> Facilement soluble
<i>Huile d'olive</i> Légèrement soluble	<i>L'éthanol</i> Moins soluble que Méthylacétate	2-Ethoxyethanol Très facilement soluble
<i>Xylène</i> Légèrement soluble	<i>Méthylacétate</i> Facilement soluble	<i>Ethylène glycol</i> Solubilité légèrement faible que la Pyridine
<i>Dioxane</i> Moins soluble que Méthyl benzoate	<i>Glycérol</i> Facilement soluble	<i>Pyridine</i> Très soluble
<i>Méthyl benzoate</i> Moyennement soluble	<i>L'eau distillée</i> Facilement soluble	<i>Chloroforme</i> Très soluble

2. Dangers de RhB :

La Rhodamine B est classée comme un produit cancérigène de catégorie 3 (c à d. c'est une substance préoccupante pour l'homme en raison des effets cancérigènes pour les quelles les informations disponibles sont insuffisantes pour la classer dans la catégorie 2)

Les effets aigus de l'exposition à la Rhodamine-B ont été décrits chez 17 patients qui ont été exposés au colorant aérosol dans un magasin d'entretien. Environ 10 livres de poudre de Rhodamine-B ont été renversées sur le sol du magasin. La durée moyenne d'exposition à la poussière dispersée était de 26 minutes. 16 des patients se sont plaints des symptômes aigus comprenant: une brûlure des yeux, un déchirement excessif des yeux, une brûlure nasale, des démangeaisons nasales, des douleurs thoraciques, une rhinorrhée, une toux, une dyspnée, une brûlure de la gorge, une peau prurigineuse, des maux de tête et nausées. Les radiographies de poitrine ne démontrent aucune pathologie pulmonaire aiguë. Tous les patients avaient une disparition de leurs symptômes dans les 24 heures suivant leur exposition. [15]

IV.5. Méthodologie expérimentale

IV.5.1. Préparation des solutions aqueuses de Rhodamine B :

Une quantité de la poudre de RhB est pesée et diluée dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

IV.5.2. Dosage par spectrophotométrie

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

L'absorptiomètre a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants:

- ✚ Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- ✚ C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- ✚ Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

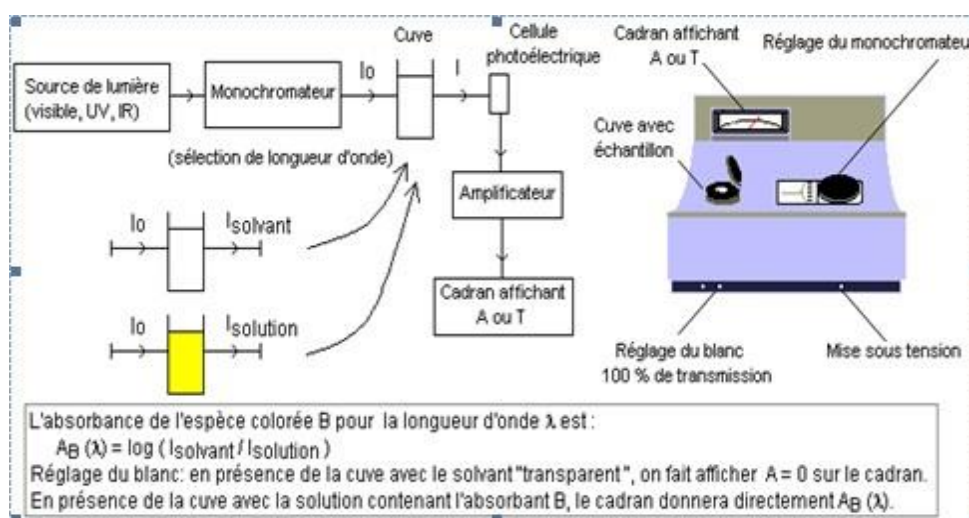


Figure IV.6. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

IV.5.3. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorptions ont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

a. Loi de Beer-Lambert

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

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

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon l C \quad (\text{Eq.IV.8})$$

Avec:

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient d'extinction moléculaire.

l : Epaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance

Le coefficient ε est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et de la nature du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes tautomères qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini [0-1,2], les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solution contenant un seul composant [16 -18].

IV.5.4. Etalonnage des solutions

Nous avons préparé d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *Shimadzu 1240 UV-Vis* permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1cm

de longueur.

IV.5.5. Spectre d'absorption de Rhodamine B:

Le spectre de balayage UV/visible du phénol en solution aqueuse est montré sur la figure IV.7



Figure IV.7 : Spectre de balayage du RhB.

Rhodamine B est un colorant rouge qui absorbe dans le visible à une longueur d'onde maximale égale à 546 nm comme il est montré sur la figure IV.7.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 10 mg/L, la courbe d'étalonnage du RhB est donnée par la courbe de la figure IV.8

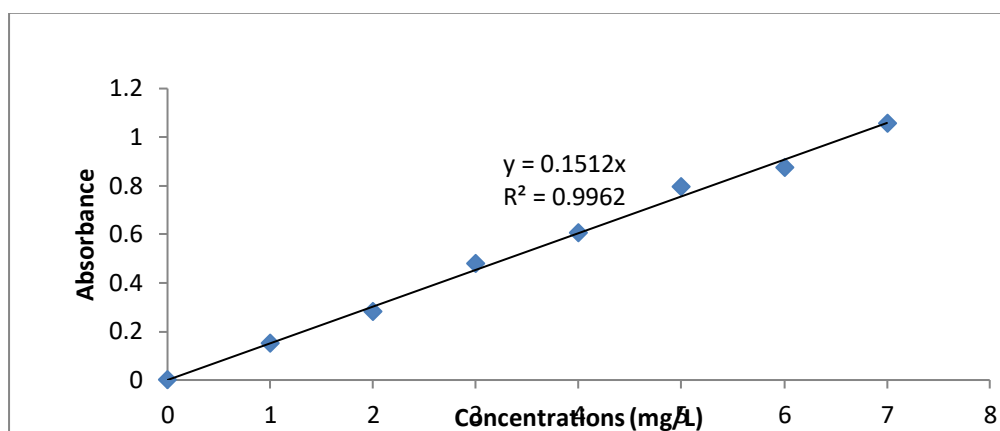


Figure IV.8. Courbe d'étalonnage du RhB.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est :

$A=0.1512 * C$ pour la Rhodamine B, avec un coefficient de régression $R^2=0.99$; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations d'une solution donnée de RhB

IV.6. Procédure d'adsorption :

IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du RhB en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination de ce colorant de puis sa mise en contact 240 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du Rhodamine B de concentrations choisies arbitrairement (50 et 100 ppm). Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1 g de chacun des matériaux utilisés (GLN et GLT). Les solutions ont été analysées au bout de 30min jusqu'à 240 min. La centrifugation en vue de la séparation du matériau et de l'adsorbat a été effectuée à 4000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_{eq}) / R \quad (\text{Eq. IV.9})$$

Et pour le pourcentage de décoloration :

$$P(\%) = 100 * (C_0 - C_{eq}) / C_0 \quad (\text{Eq.IV.10})$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg de colorant/g d'adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en mg/L.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L.

R : masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/L).

IV.6.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue (50 et 100 ppm) a été mélangé et agité respectivement avec 0,05- 0,1- 0,15- 0,2-0,3-0,4 et 0,5g d'adsorbant étudié pendant un temps préalablement déterminé. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer.

IV.6.3. Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [19-21]. En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études effectuées dans ce sens traitant le volet électrostatique de l'interaction charbon-colorant, ont montré que les charbons actifs avec prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [22].

Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Ainsi, le pH se distingue par rapports aux autres d'être une variable importante affectant le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de solution connue de Rhodamine B, la gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une dose déjà déterminée de chaque matériau.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

IV.6.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liante, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe,

elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.

✓ Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_{ads} (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide de l'équation (Eq. IV.9).

Dans cette partie, on se fixe l'objectif d'étudier l'isotherme d'adsorption du Rhodamine B sur les différents matériaux. Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL de chacune des solutions filles de concentrations connues variant entre 100 à 800 ppm. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité Q_e est calculée selon l'équation (Eq. IV.9).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et Freundlich, avec une qualité statistique satisfaisante, des coefficients de corrélation acceptables étant en général supérieurs à 0,99.

IV.6.5. Cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque matériau.

La cinétique d'adsorption du RhB sur les deux matériaux a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire.

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 [23-

26]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

IV.6.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [27] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq. IV.11}).$$

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

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{Eq. IV.12})$$

Avec :

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

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 $\log Q_e$.

IV.6.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [28,29] est le suivant :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. IV.13})$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t \quad (\text{Eq. IV.14})$$

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 $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

IV.6.5.3. Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [29] :

$$Qt = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq.IV.15})$$

Avec :

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion (mg/g. min^{-1/2})

IV.7. Résultats et discussions:

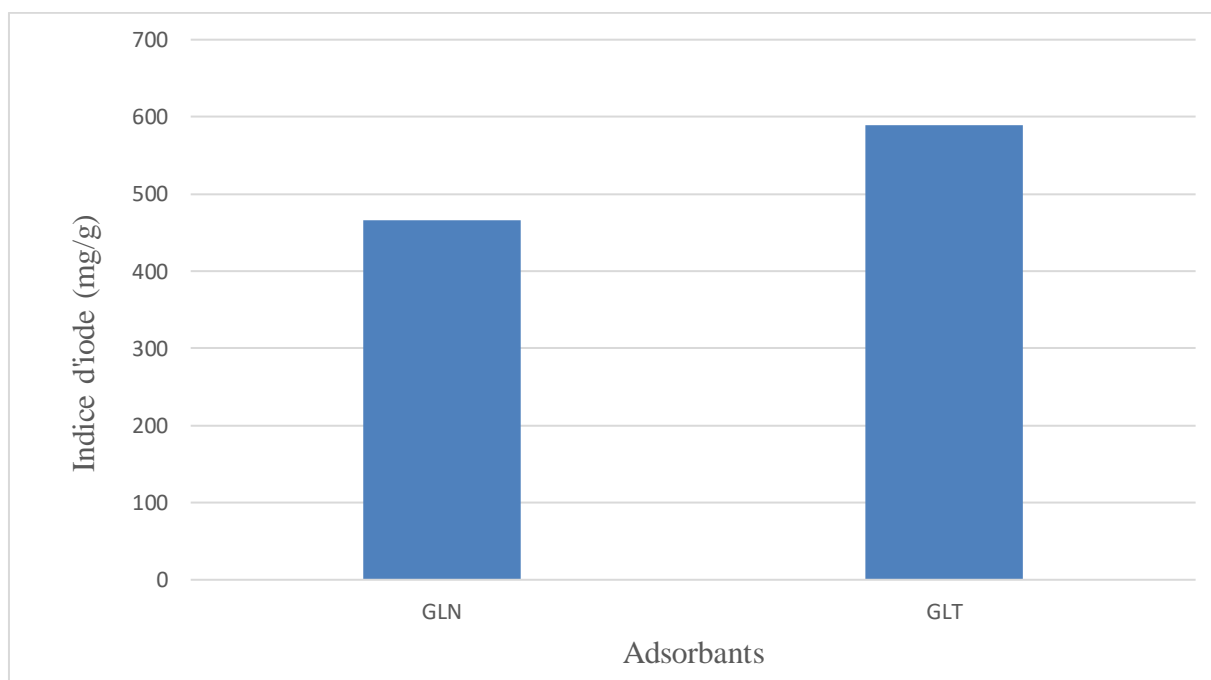
IV.7.1. Caractérisation des matériaux:

IV.7.1.1. Indice d'iode:

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier. Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour les deux matériaux et les avons regroupés dans le tableau. La figure IV.9 les représente sous forme d'histogrammes.

Tableau IV.4 : Détermination de l'indice d'iode des deux matériaux étudiés.

Adsorbants	GLN	GLT
Indice d'iode (mg/g)	466	589

**Figure IV.9 :** Valeurs de l'indice d'iode des divers matériaux.

La représentation graphique montre les valeurs de l'indice d'iode des deux biosorbants: déchets de graines de Lin naturel et déchets de graines de Lin traité. Les valeurs de l'indice d'iode sont 466 et 589 mg/g respectivement.

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu par le traitement thermique. Ces valeurs d'indice d'iode traduisent bien que nos matériaux contiennent une microporosité moyenne et non négligeable pour des adsorbants naturels car un bon charbon actif doit avoir un indice d'iode > 900 mg/g.

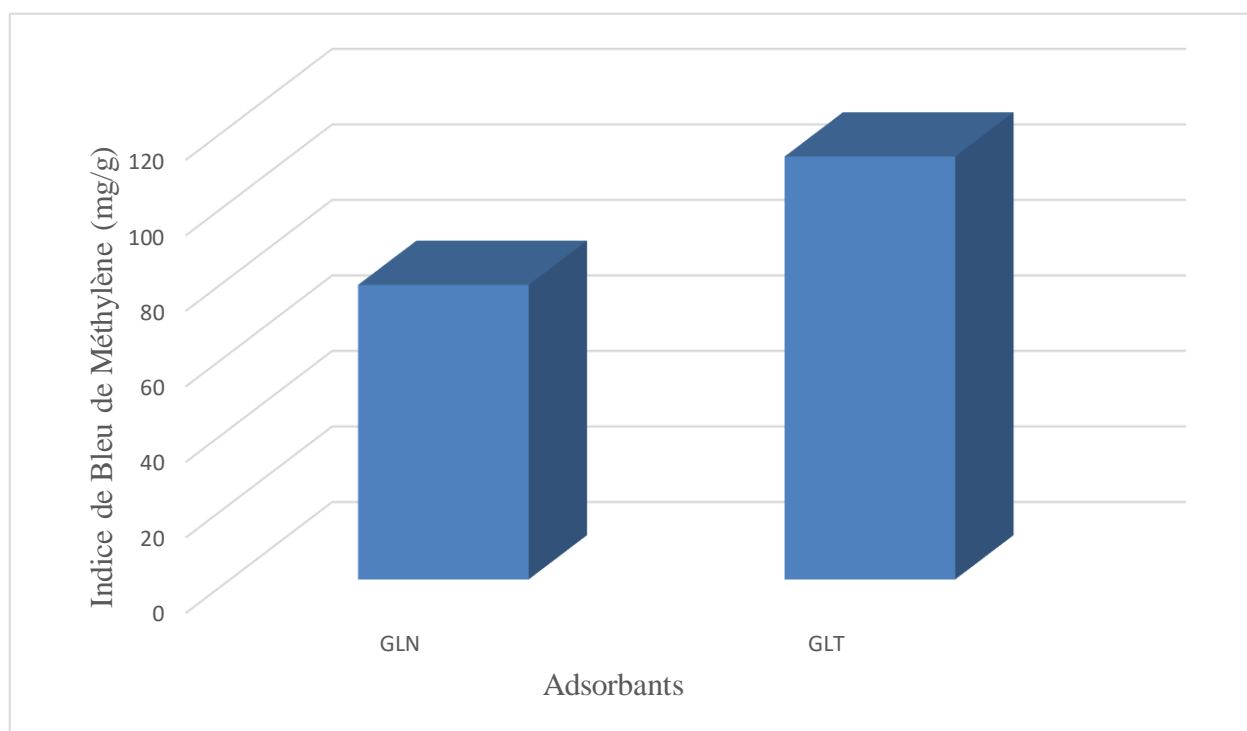
Ces valeurs indiquent aussi les bonnes capacités d'adsorption de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires.

IV.7.2. Indice de Bleu de Méthylène:

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron-Carbon Company méthode TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 2, la représentation graphique est mentionnée ci-dessous.

Tableau IV.5 : Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène.

Matériau	GLN	GLT
Indice de BM (mg/g)	78	112

**Figure IV.10 :** Valeurs de l'indice de bleu de méthylène des divers adsorbants étudiés.

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 78 et 112 mg/g respectivement pour les GLN et GLT. Ces valeurs montrent que les graines de Lin traitées à 400°C ont une mésoporosité plus importante que les graines de Lin naturel et que le traitement thermique a réussi à développer la porosité du matériau initial.

IV.7.3. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau (IV.6) et leur représentation

graphique est sur la figure (IV.11).

Tableau IV.6 : Point de charge zéro des deux matériaux.

Matériaux	pH_{pcz}
GLN	6.20
GLT	5.00

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indiquent si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH_{pcz} , il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH_{pcz} , il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [30-32].

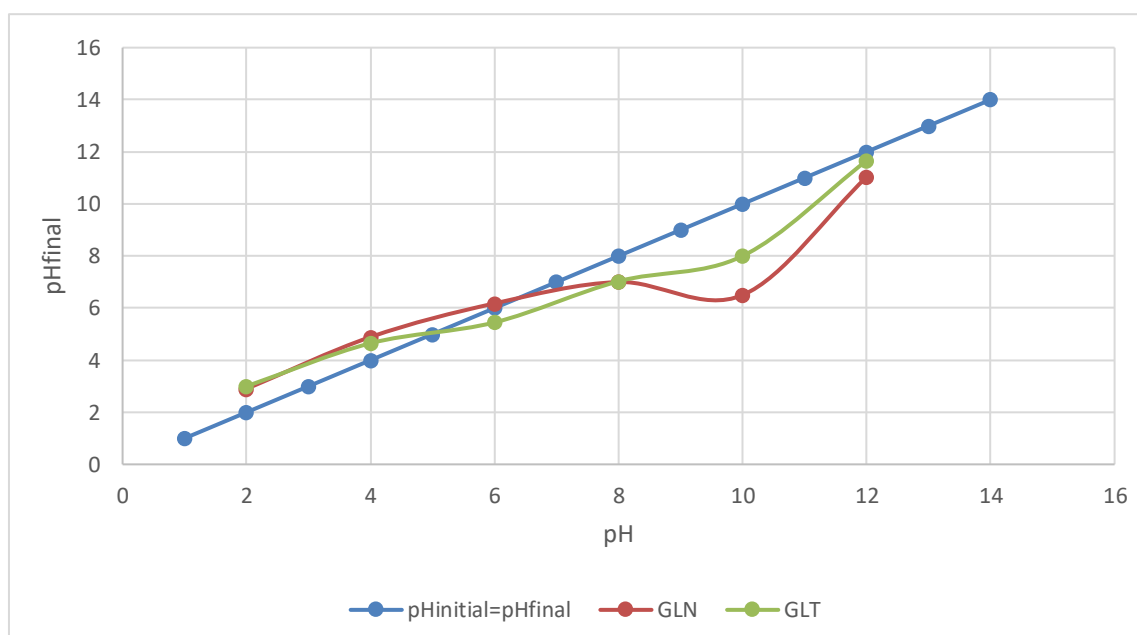


Figure IV.11 : Représentation graphique du pH_{pcz} des deux adsorbants.

IV.7.4. Etudes des états de surface par IRTF:

Le spectre Infra Rouge à Transformée de Fourier du marc de raisin est présenté sur la figure IV.12.

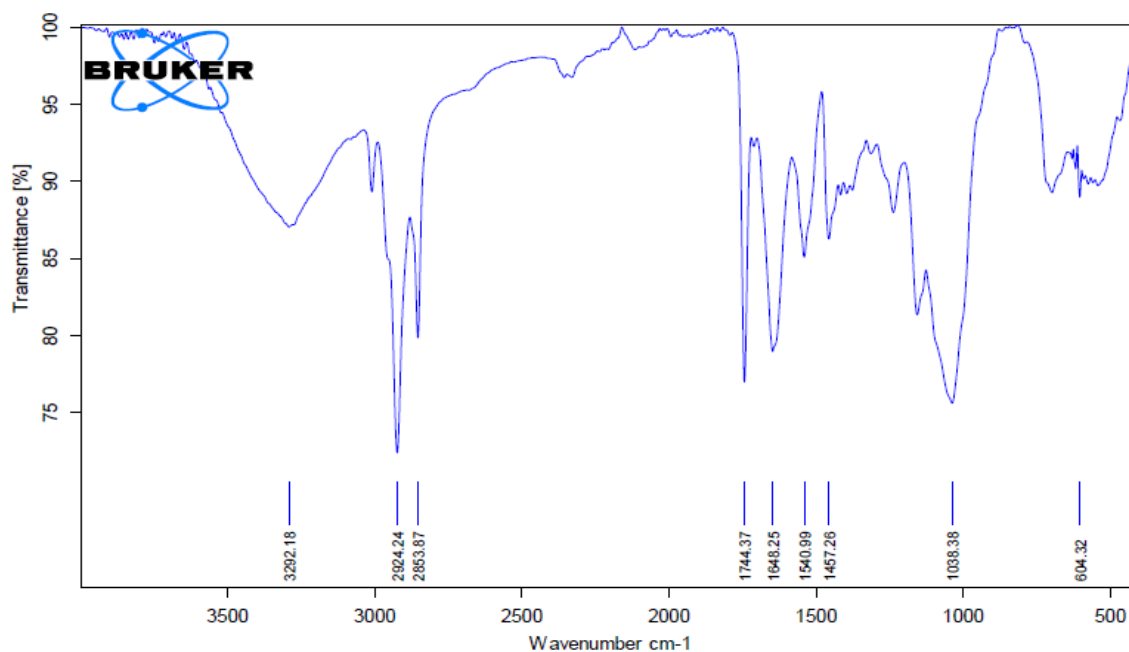


Figure IV.12 : Représenté le spectre Infra Rouge de GLN.

Le spectre IRTF montre :

1. La large bande d'absorption comprise entre $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation O-H de la cellulose, pectine et lignine.

2. Les bandes à 2924 et 2853 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupe méthyle d'un alcane.

3. La bande à 1744 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupement carbonyle.

4. Les bandes d'absorption comprise entre $1650\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C=C d'un cycle aromatique.

5. La bande à 1038 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O d'un alcool.

6. Une bande assez large à 3424.1 cm^{-1} indiquerait la présence de fonction alcool (liaison OH).

Comme toute étude d'adsorption, l'effet de certains paramètres sur la capacité de rétention est à optimiser. Il s'agit de : temps, dose et pH.

IV.8. Cinétique d'adsorption

IV.8.1. Le temps de contact d'équilibre :

De la mise en contact d'une suspension contenant le support à étudier avec le colorant (RhB), résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées à pH initial de la solution pour des concentrations initiales de 50 et 100 ppm, et sont montrées sur les figures IV.13.

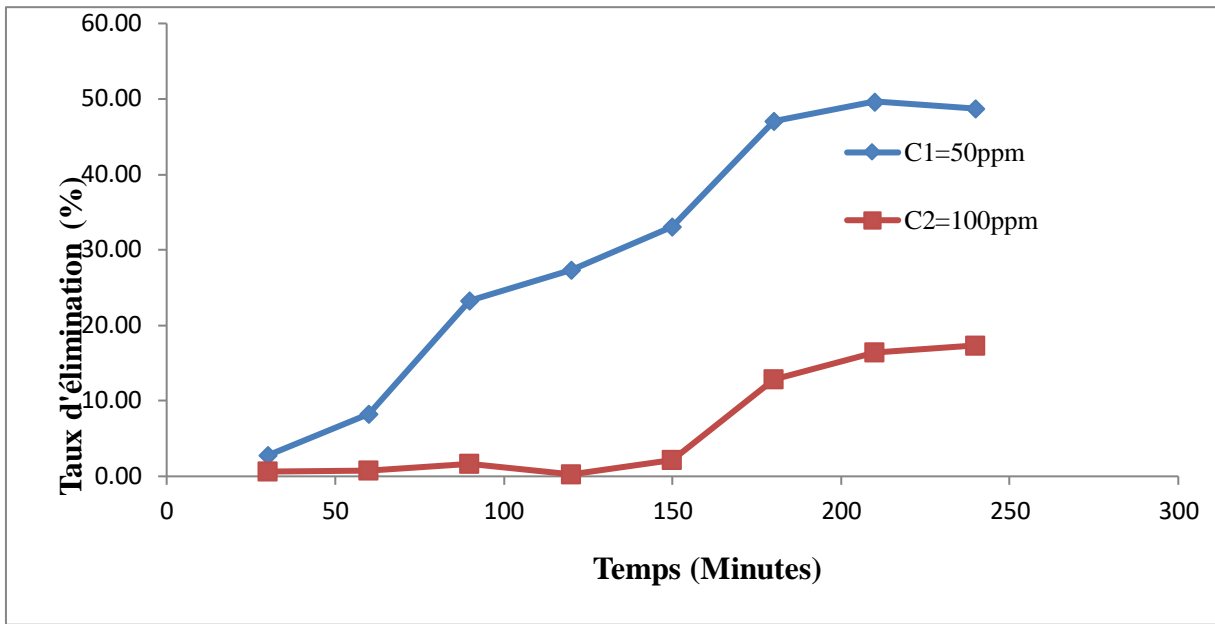


Figure IV.13 : Taux d'élimination du Rhodamine B en fonction du temps par le GLN.

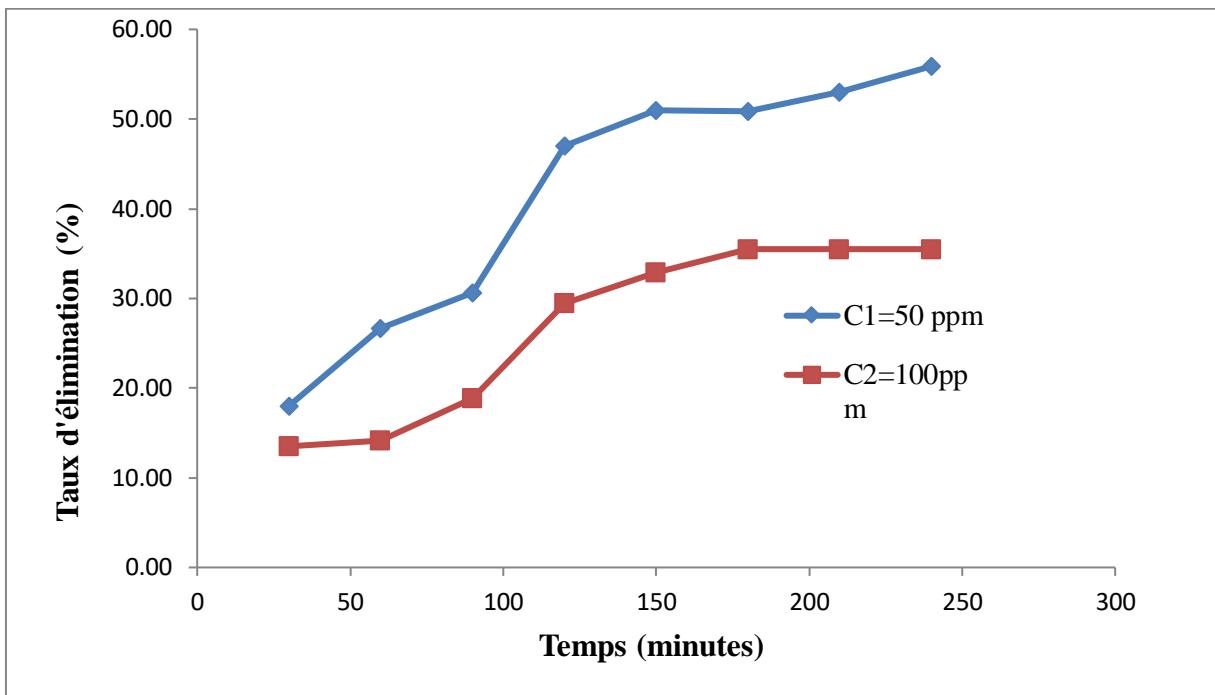


Figure IV.14 : Taux d'élimination du Rhodamine B en fonction du temps par le GLT.

Les figures exposent les résultats obtenus pour la Rhodamine B par les deux matériaux étudiés (GLN et GLT). Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le support et la substance présente dans la solution aqueuse. Ces figures montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement pour le GLT un temps de 120 min est amplement suffisant par contre pour les graines de Lin naturels 180 min de contact. D'autre part, nous constatons que les taux d'élimination du colorant sont relativement importants pour les graines de Lin traitées. Résultat prévisible et en relation directe avec les valeurs de l'indice d'iode et l'indice de BM ; en effet, l'efficacité du procédé suit la séquence suivante : GLT>GLN.

Tableau IV.7 : Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption de RhB par les deux matériaux étudiés.

Adsorbants	GLN	GLT
Rhodamine B	180 min	120 min

IV.8.2. Etude de l'influence de la masse du support :

Sur les figures IV.15, nous avons représenté la variation des taux de décoloration en fonction du rapport de la masse du support étudié sur le volume de la solution.

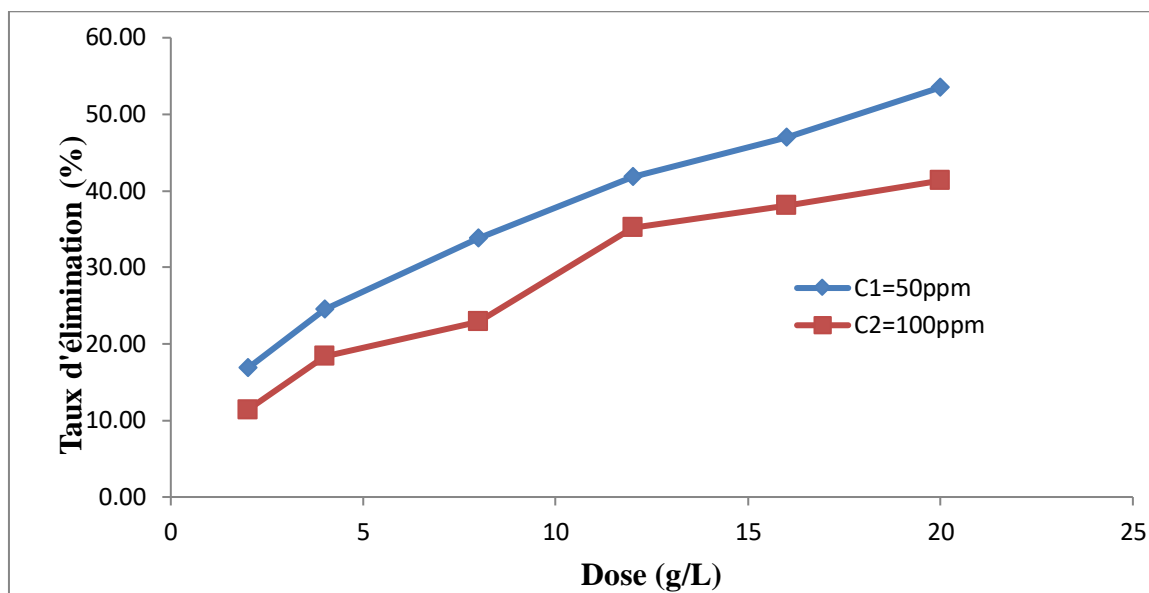


Figure IV.15 : Pourcentage d'élimination du Rhodamine B en fonction de la dose du GLN

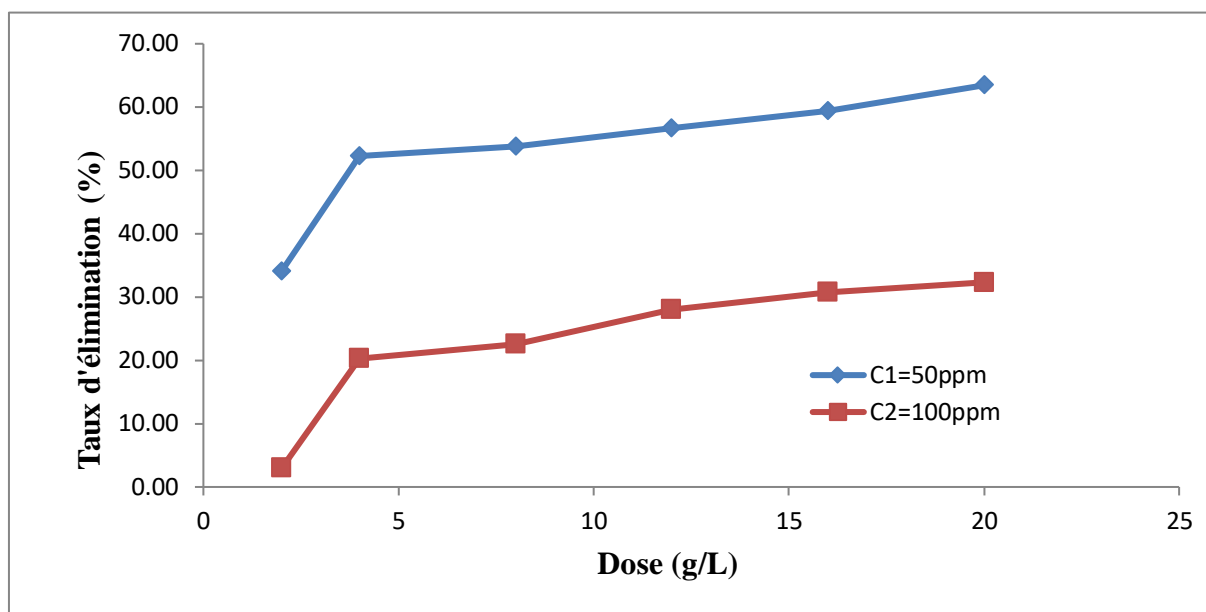


Figure IV.16: Pourcentage d'élimination du Rhodamine B en fonction de la dose du GLT.

Ces courbes montrent que les taux de décoloration sont minimaux pour les faibles doses de matériaux et augmentent avec l'augmentation de cette dose pour se stabiliser à grandes valeurs et inversement pour les quantités adsorbées sont maximales pour les faibles doses et minimales pour les fortes doses.

Les mêmes constatations sont observées pour la RhB qui semble bien s'adsorber sur le GLN mais faiblement sur les GLN.

Le tableau VI.8 présente les doses donnant le taux d'adsorption le plus élevé. Par conséquent, ces concentrations d'adsorbant ont été employées dans le reste de notre travail.

Tableau IV.8 : Détermination des doses pour l'adsorption des substances par les trois matériaux étudiés.

Adsorbants	GLN	GLT
Rhodamine B	12,0 g/L	4,0 g/L

IV.8.3. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable [34 -35].

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de colorant pour des concentrations initiales de 50 et 100 ppm et un rapport déjà déterminé pour chaque système matériau-colorant. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats d'adsorption de RhB en fonction du pH sont illustrés sur les figures IV.17.

Figure IV.17 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B par les GLN.

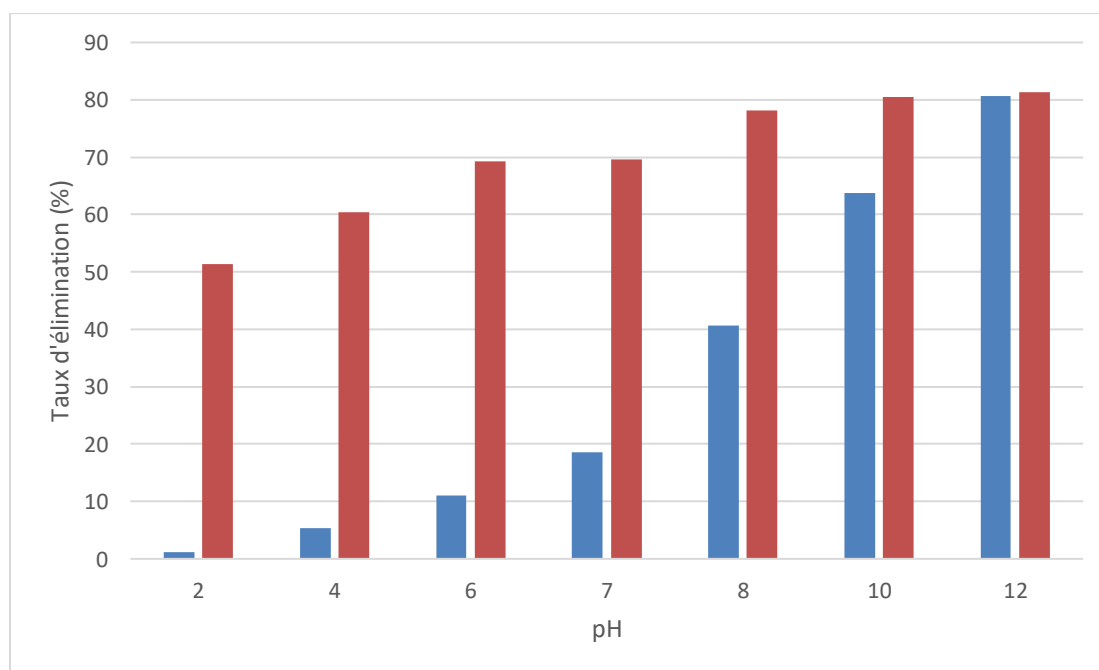
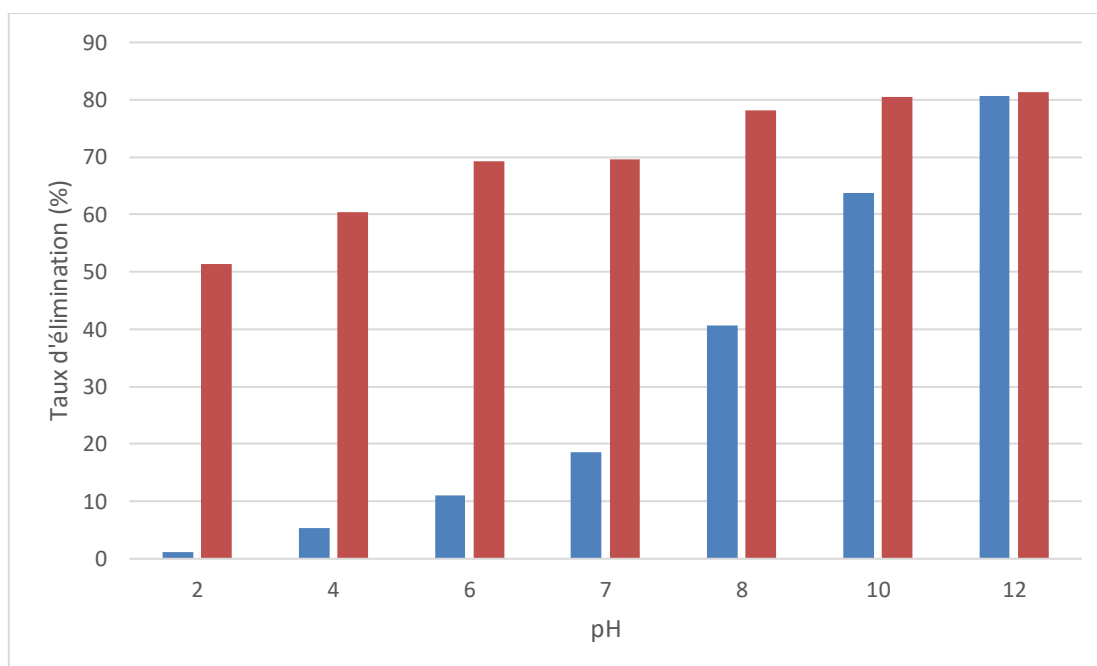


Figure IV.18 : Effet du pH sur l'adsorption de la Rhodamine B par les GLT.

Les histogrammes des figures montrent que, pour les deux adsorbants GLN et GLT, les meilleurs taux d'élimination du Rhodamine B sont obtenus à $\text{pH} = 12$. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à une forte valeur basique du pH , une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé négativement et le colorant basique cationique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et le nombre de sites chargés positivement diminue.

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut être élucidée à travers la détermination du pH_{zpc} de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisée à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$; l'adsorption des anions est favorisée à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur de pH_{zpc} pour le GLN et GLT est de 6.2 et 5. Pour des valeurs de pH supérieures au pH_{zpc} , la surface des particules se charge négativement. Et pour des valeurs de pH inférieur, elle se charge positivement. Par conséquent les interactions adsorbant-adsorbant pour les colorants cationiques (Rhodamine B) avec les GLN et les GLT deviennent progressivement significatives pour des valeurs de pH plus élevés.

IV.9. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de le déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéressons aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$, Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule $Q_e=f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

Les résultats d'adsorption du RhB sont représentés graphiquement sur les figures IV.19.

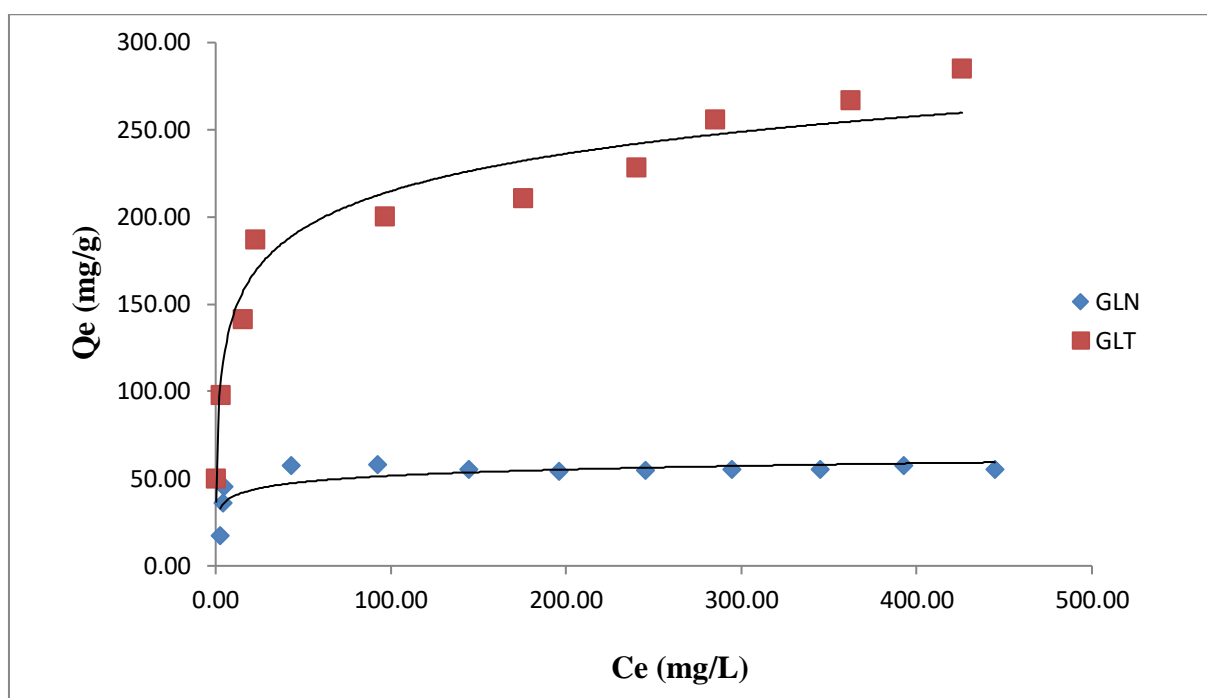


Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption du Rhodamine B sur les GLN et GLT.

La figure IV.19 représente les isothermes d'adsorption du Rhodamine B par les différents systèmes étudiés, ils montrent que les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire [36-38].

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du RhB augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des supports étudiés.

Les figures montrent que cette capacité d'adsorption du colorant RhB dépend fortement de la nature du matériau utilisé.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

IV.9.1. Modèle de LANGMUIR et FREUNDLICH :

Les paramètres de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans les tableaux IV.9 et représentés graphiquement sur les figures IV.20

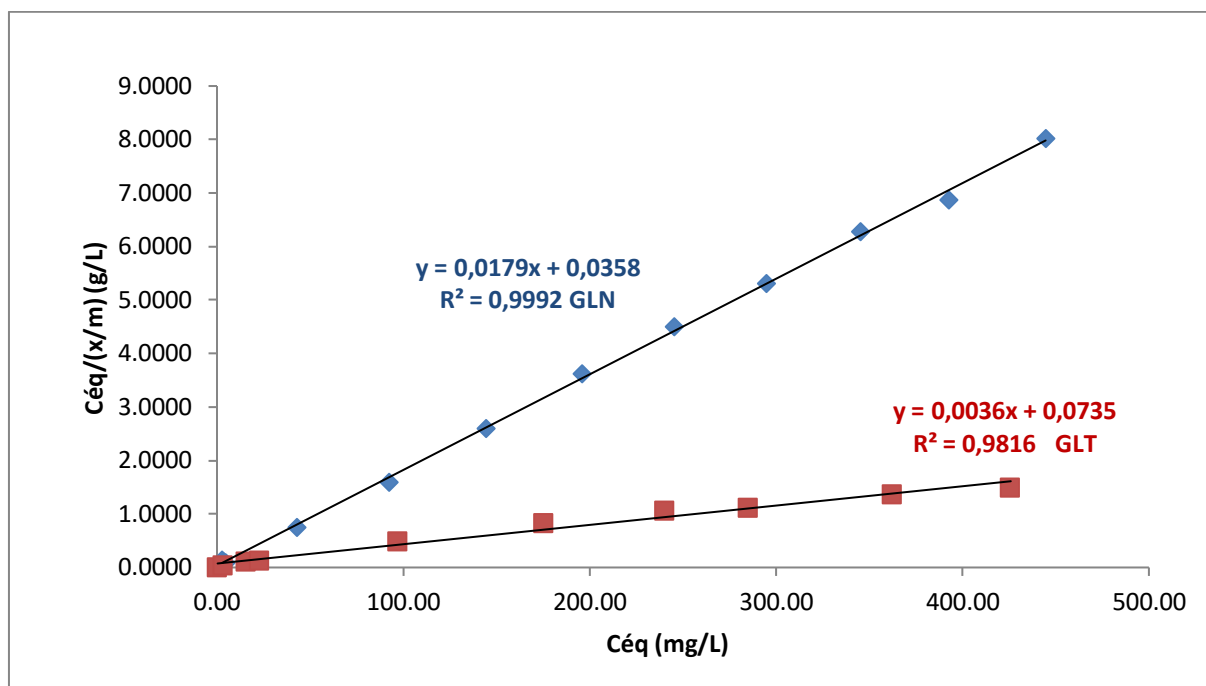
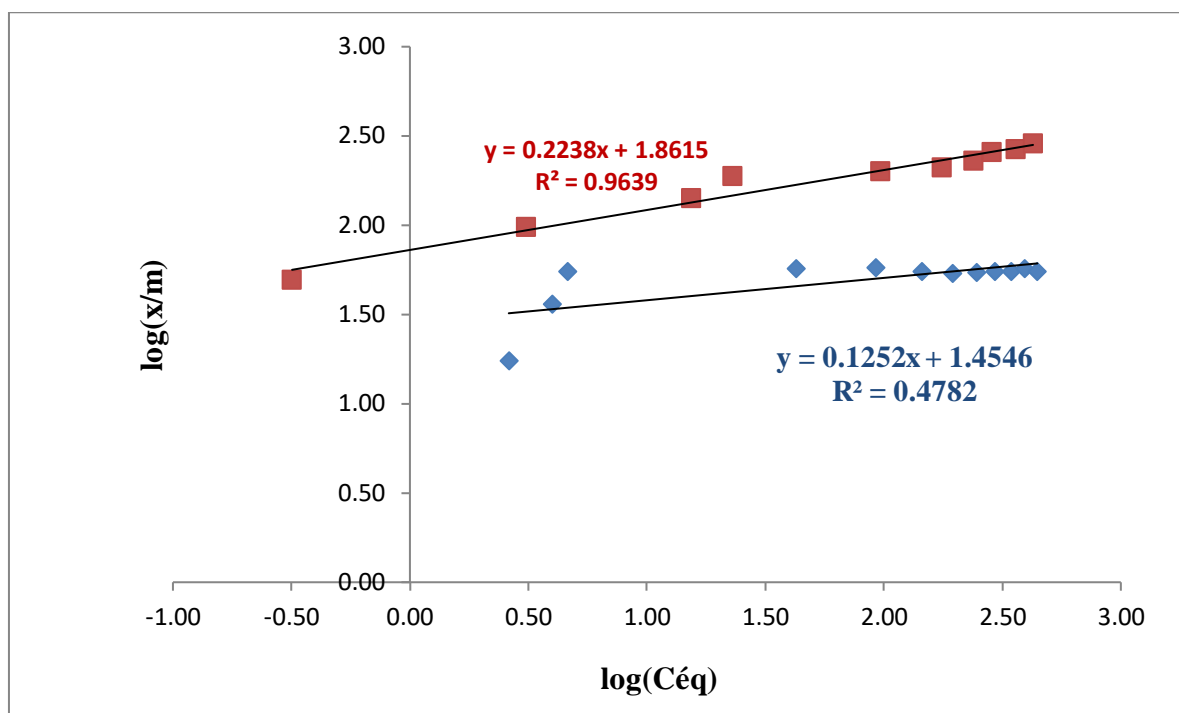


Figure IV.20: Isothermes de Langmuir linéarisées pour l'adsorption du Rhodamine B sur les supports étudiés.

Figure IV.21: Isothermes de Freundlich linéarisées pour l'adsorption du Rhodamine B sur les supports étudiés.



L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de RhB par tous les systèmes est représentée sur les figures IV.21 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes K_F et n . Le tableau IV.10 récapitule l'ensemble des caractéristiques des isothermes étudiées.

Tableau IV.9 : Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Réactif Noir 5 par les deux matériaux étudiés.

Système	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
GLT	56	0.43	0,99
GLN	277	0.03	0,98

Tableau IV.10 : Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Rhodamine B par les deux matériaux étudiés.

Système	n	K_F	R^2
GLN	7.24	26.42	0,59
GLT	7.75	64.57	0,96

La linéarité des droites des figures IV.20 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.98$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K_L pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du Rhodamine B obtenues pour les adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 56 mg/g de RhB a été obtenue pour les particules de graines de Lin ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. Le traitement thermique appliqué au déchet de graines de Lin augmente largement la capacité d'adsorption et a permis d'obtenir une valeur de 277 mg/g qui se traduit par la création de sites supplémentaires expliquant cette amélioration.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du RhB sur les GLT traitées thermiquement est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le RhB. Donc, notre adsorbant produit au laboratoire

présente une excellente affinité pour ce colorant. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbé.

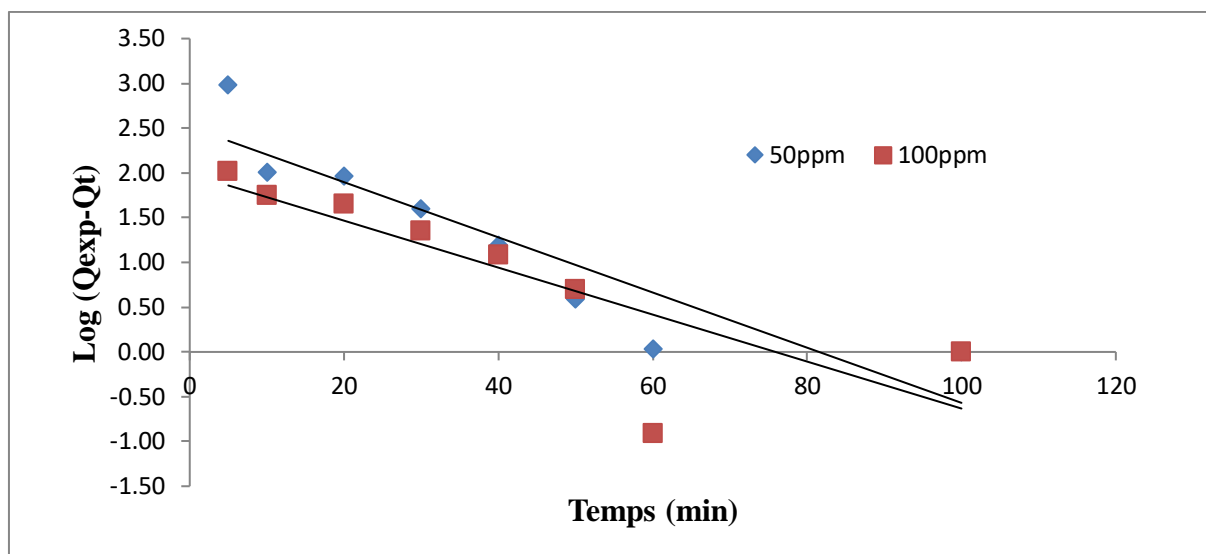
Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations inférieurs à 0,98 indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du Rhodamine B. La valeur de n qui est plus grande que l'unité

indique que le RhB est favorablement adsorbé par les deux matériaux étudiés. La valeur de K_F diminue de manière significative avec la diminution de la surface spécifique.

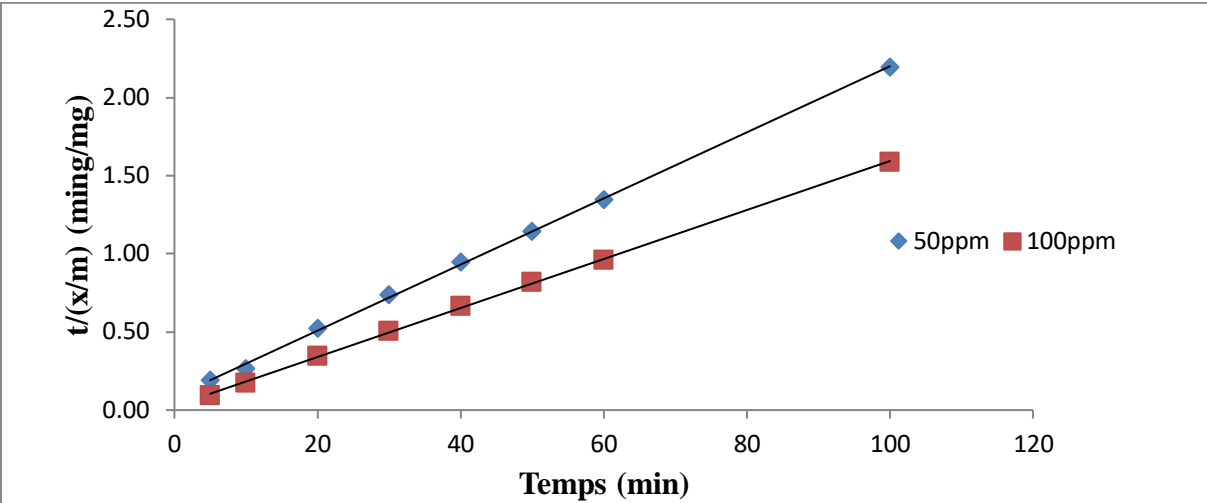
Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du support car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

IV.9.2. Ordre cinétique de l'adsorption

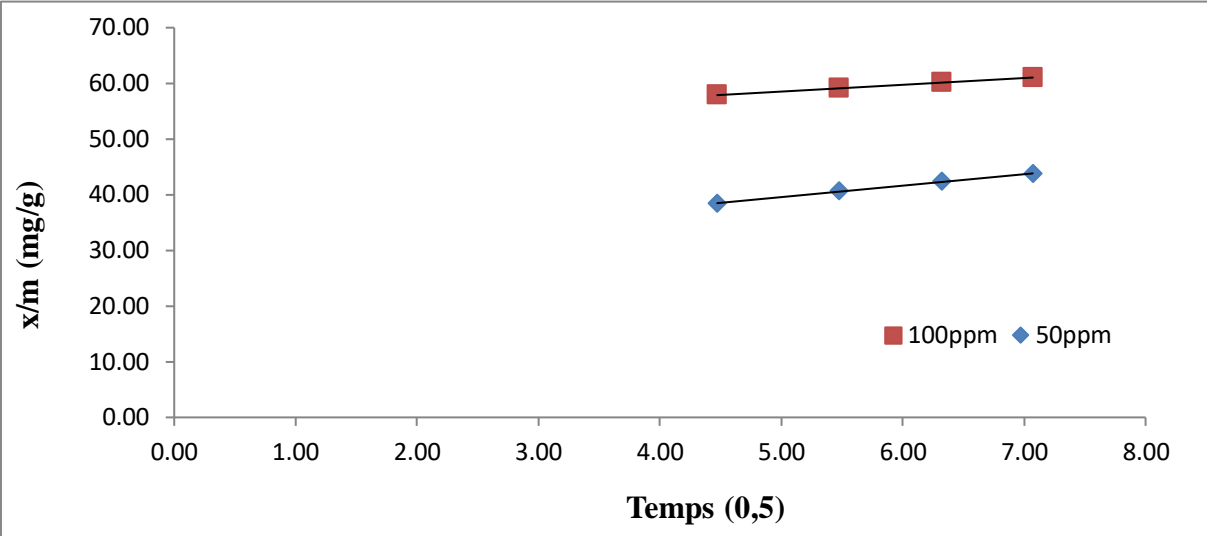
Les cinétiques d'adsorption peuvent être gouvernées par plusieurs phénomènes dans les matériaux adsorbants : le transfert de matière externe, le transfert de matière interne macroporeux, le transfert de matière interne microporeux et, enfin, le phénomène de d'adsorption physique. L'importance des phénomènes de transfert externe et interne macroporeux est directement liée à la taille des particules. Le transfert externe dépend de la



(a)

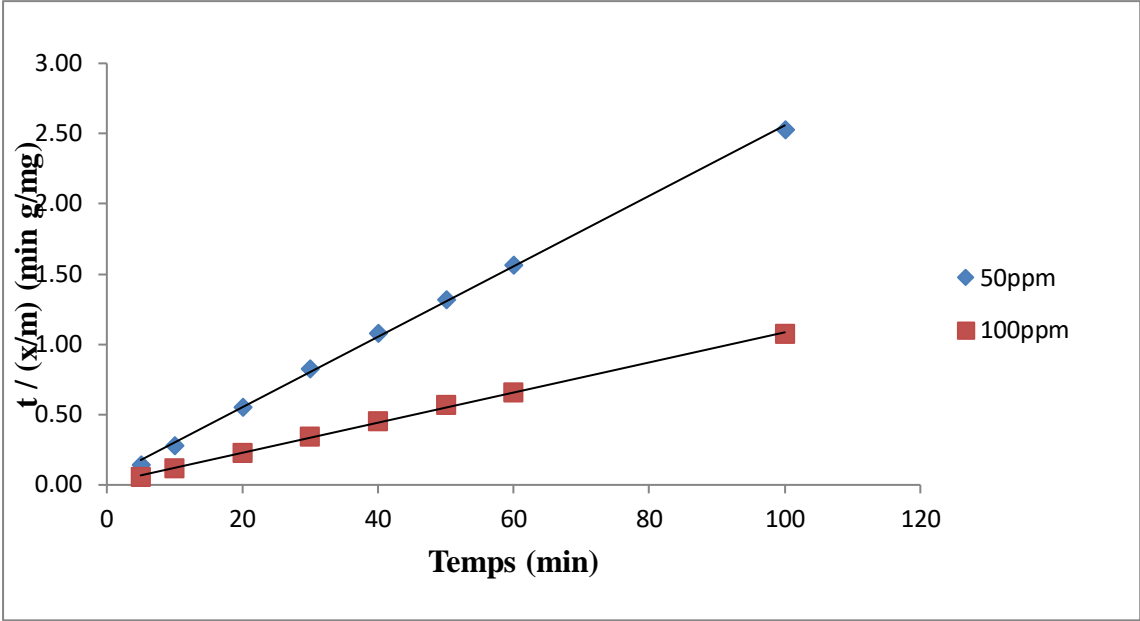


(b)

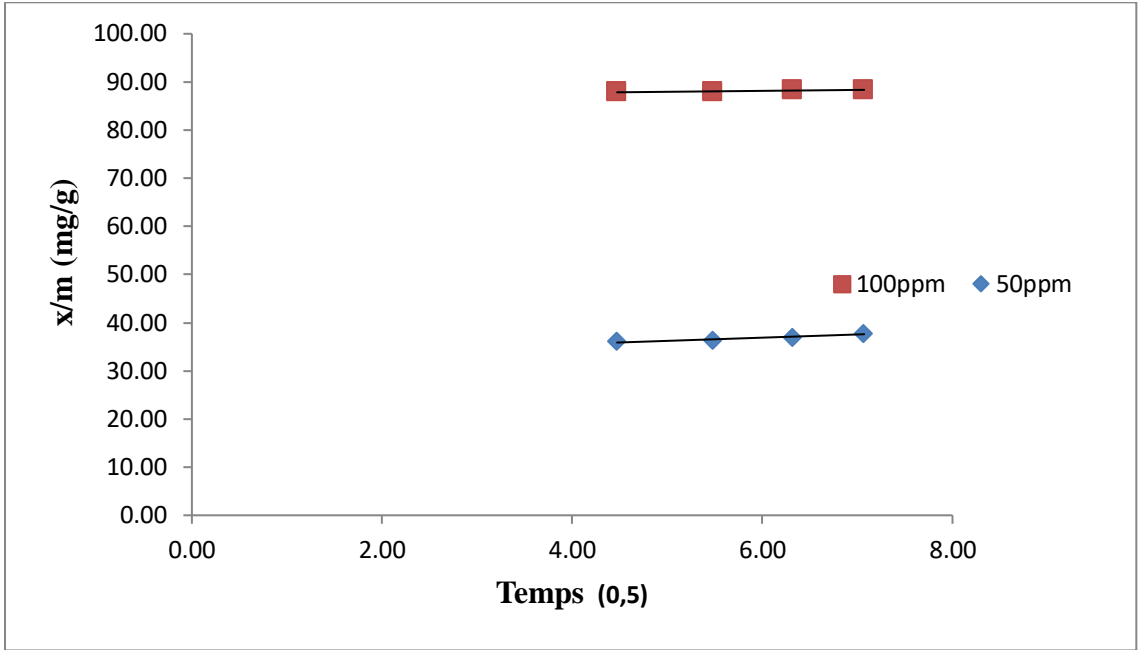


(c)

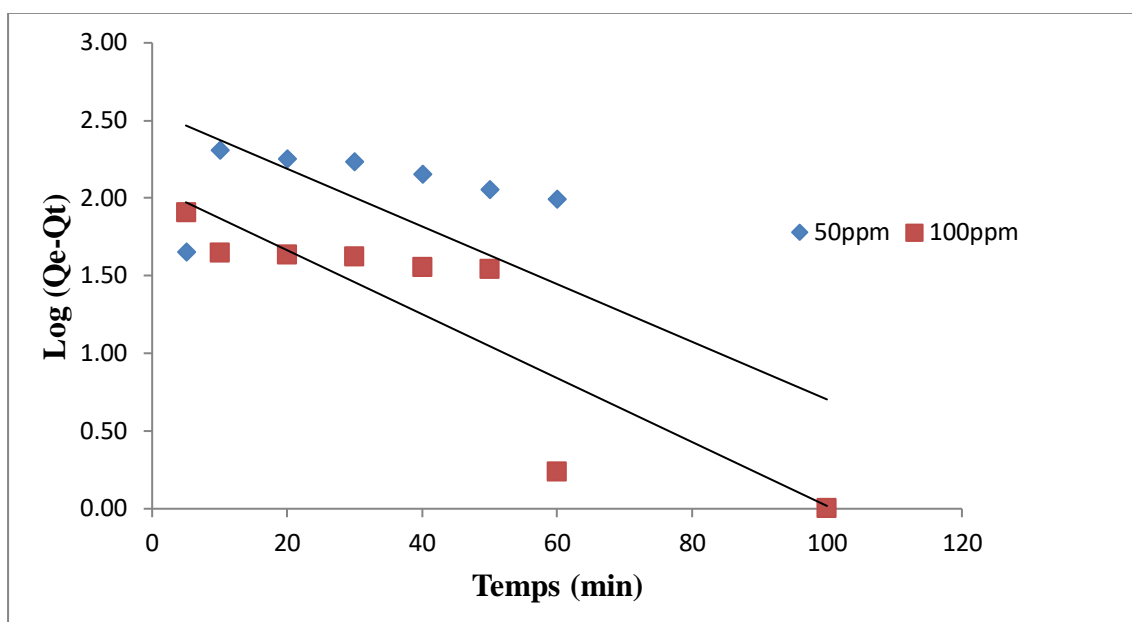
Figure IV.22: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de RhB par le GLN.



(a)



(b)



(c)

Tableau IV.11: Résultats de cinétique d’adsorption de la Rhodamine B par les deux systèmes étudiés.

Système		GLN		GLT	
C ₀ (mg/L)		50	100	50	100
Q _{e,exp} (mg/g)		24.73	49.60	39.57	93
Pseudo 1 ^{ier} ordre	Q _{e(calc)} (mg/g)	5.11	1.64	0.3	1.02
	K ₁	0.043	0.02	7.66	4.78
	R ²	0.73	0.51	0.67	0.81
Pseudo 2 ^{ième} ordre	Q _{e(calc)} (mg/g)	25	50	37.03	100
	K ₂ (g/mg.min)	0.032	0.019	0.007	0.0009
	h (mg/g.min)	20	47.5	9.58	9

	R²	0.99	0.99	0.99	0.99
Diffusion intraparticulaire	K_{init}(mg/g.min^{1/2})	0.099	0.905	0.664	0.196
	C	23.60	42.32	32.90	86.96
	R²	0.99	0.99	0.99	0.99

Figure IV.23: Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1^{er} ordre (a), pseudo 2^{ème} ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de RhB par le GLT.

L'ajustement linéaire de $\log(qe - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de $Q_e(\text{calc})$ et $Q_e(\text{exp})$. Par contre le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,98$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du Rhodamine B pour les systèmes étudiés. Les valeurs de Q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier

ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de Q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitant du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [39,40].

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé Q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de ce colorant. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite [41,56].

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de l'environnement de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement socialement et environnementalement rentables. Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part par ce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part par ce qu'elle permet de valoriser des déchets abondamment disponibles dans notre pays.

Dans ce travail, nous avons étudié la rétention d'un colorant textile cancérigène (Rhodamine B), en régime statique, sur un bio-sorbant naturel préparé à partir de déchet de graines de Lin. Le deuxième adsorbant est préparé à partir de ce déchet mais avec une modification de structure par un traitement thermique à 400°C dans un four à moufle. L'influence de certains paramètres (temps, dose, pH, isotherme et cinétique) sur la rétention de l'adsorbat a été vérifiée et discutée. La caractérisation des poudres de graines de Lin a été guidée et optimisée grâce à des méthodes volumétriques telles que l'indice d'iode, l'indice de Bleu de Méthylène ainsi que le pH_{pcz} et la spectroscopie Infra Rouge.

Cette étude montre que les matériaux préparés peuvent éliminer ce colorant dans des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Le traitement thermique appliqué aux poudres de graines de Lin a amélioré la porosité du matériau, on a remarqué une augmentation de la mésoporosité et microporosité des GLT par rapport au GLN.
- Les graines de Lin peuvent s'avérer très utiles dans le traitement des eaux contaminées par un polluant basique.
- L'équilibre adsorbant-adsorbat est atteint assez rapidement pour les GLT que les GLN.
- La dose optimale est de 4g/L pour les GLT comparativement avec les GLN qui sont de 12 g/L.
- Le taux d'adsorption dépend du pH de la solution ; il est plus important pour les colorants cationiques à pH élevés.
- Les isothermes d'adsorption sont de types I ; l'isotherme de Langmuir montre les valeurs de la capacité d'adsorption du Rhodamine B obtenues pour les deux adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 56 et 280 mg/g de RhB a été obtenue pour les GLN et les GLT ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité

Conclusion générale

- globale d'adsorption pour ces substances.
- La cinétique d'adsorption du colorant RhB pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre ; Le déchet des graines de lin montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants cationiques, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées ;
Comme perspective, on peut dire que ces biomatériaux peuvent servir d'avantage pour la préparation des charbons actifs.

Références

- [1].BOURKAIB Nor El Houda, « L'ELCTROSORPTION DE LARHODAMINE B SUR LE CHARBON ACTIF», Mémoire de Magister, (2017), ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.
- [2]. NaberthermGmbH MORE THAN HEAT 30-3000°C four.
- [3].S. Brunauer, «The adsorption of gases and vapours ».Oxford University Press. (1944).
- [4].Ecologix Envirommental systems LLC 120 Ansleyway Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly use dwith activated carbon.
- [5].M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, .CarbonSci.5, 170.(2004).
- [6].EcologixEnvirommentalsystemsLLC120 Ansleyway Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [7].M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenerate. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [8] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbondioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000)
- [9].V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Proccession Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [10].S.G.Derveaux. « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine ». Thèse de doctorat ès science en biochimie.(2004).
- [11]. P.D.McQueen, S.Sagoo, H.Yao, R.A.Jockusch, *Angew.Chem.Int.* vol. 49,n°148, p.9193, 2010.
- [12]. Sandeep K.Sagoo, «Intrinsic Properties of RhodamineBandFluoresceinGas-phaseIonsStudiedusingLaser-InducedFluorescenceandPhotodissociationinaQuadrupoleIonTrapMassSpectrometer »Toronto, (2011).
- [13]. I rr, synthetic dyes in biology, medicine and chemistry, London and new york: lemic Pres:INC, 1971.

Références

- [14]. «Pubchem, » [Enligne]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [15].C.Bradu, L.Frunza, N.Mihalche, S.M.Avramescu, M.Neata, I.Udreaa, Appl. Catal. B: Environ. 96 (2010) 548–556.
- [16].H.E.Wollny, Skinperm ability in vitro absorption through porcine arsiswithD&C Orange 4; RCC Project No. 681903; Test Report, Rossdorf,January,24,2003
- [17].F.A.Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, Journal of Hazardous Materials 149, (2007) p: 8–17.
- [18]. S. Elbariji, M.Elamine, H.Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine, « Traitement et valorisation des sous-produits du bois », Application a l'élimination des colorants industriels. C. R. Chimie 9 (2006) 1314–1321.
- [19]. P. Pengthamkeerati, T. Satapanajaru, O. Siangtan .Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 1149–1156
- [20].S.Gao, S.Tonada, I. Abe, M Kitagawa, J.Matruba, J Tanso 1994,163,138.
- [21].M.P.M.Whittaker, and L.I.Grindstaff, 1974, «Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder ». US Patent 3,822,218.
- [22]. J.Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [23]. P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [24]. P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am. Chem. Soc.73 (1951) 373-380.
- [25]. Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [26]. Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [27]. W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).
- [28].Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [29].J. Avom, J.Ketcha, M. R. L. Matipet P. Gertmain, «Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale », Africaine Journal of Science and Technology, 2, 2, 1 – 7, (2001).

Références

- [30]. K. VasanthKumar, S. Sivanesan and V.Ramamurthi, « Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp», Green Page- the Global Directory for Environmental Technology2. Html. June,(2004).
- [31].Z. Wu, Y.Sugimoto, Y.Kawashima, «Effect of demineralization and catalyst addition».
- [32]. A. Safa Özcan and Adnan Özcan, «Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated betonies», Journal of colloid and interface Science 27639-46. (2004).
- [33].Jain, R. and Shrivastava, M. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk .Journal of Hazardous Materials. **158**: 549.(2008)
- [34].M. M. Mohamed, Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, J. Colloid Interface Sci. 272(2004).
- [35].S.Ozcan, and A.Ozcan, «Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated betonies», journal of Colloid and Interface Science. **276**, 39-46. (2004).
- [36].B.BESTANI, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, 2005.
- [37]. B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, «Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies». *J. Hazard. Mater*, 141, 819–825. (2007).
- [38]. A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. AzizA, «adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling». *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).
- [39]. K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, «Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on need (*Azadirachta indica*) leaf powder», *Dyes Pigm.* 65 51-59.(2005)
- [40]. M. M. Mohamed, «Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk», *J. Colloid Interface Sci.* 272, (2004).
- [41].S.Ozcan, and A. Ozcan, «Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated betonies», *Journal of Colloid and Interface Science.* 276, 39-46, (2004).
- [42]. Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982, 16, 73 – 82.

Références

- [43].D.Duong, « Adsorption Analysts: Equilibrium and Kinetics. Series on chemical engineering Imperial College», London, (1998).
- [44].Y.S.Ho. and G.McKay, «Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents Process Biochemistry», 38, 1047-1061.(2003)
- [45].Y.S.Ho, and G.McKay, Pseudo second-order model for sorption processe. Process Biochem 34, 451–465. (1999).
- [46].M.S.El- Geundi, «Colour removal from textile effluents by adsorption techniques», Water research. 25, 271. (1991).
- [47].C.Ming-Shen, H.Pang-Yen, and L.Hsing-Ya. «Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chatoyant beads », Dyes and Pigments. **60**, p: 69-84, (2004).
- [48].Y.Bulut, and H.Aydın, «Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bottom (Pistacia khinjuk Stocks) ». Desalination, 196, 259, (2006)
- [49]. F.E. Okieimen, and F.Orhororo, «Binding Cadmium and Copper Ions with Chemically Modified Cellulosic Materials», Int. J. Environ. Anal. Chemp 24, 319, (1986).
- [50].G.Mckay, and V.G.Poots, «Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent». J. Chem. Technol. Biotechnology. 30, 279, (1980).
- [51].G.Mckay, and V.J.Poots, J. Journal. Colloid Interface Sci. 29, 16. (2006).
- [52].A. Rodriguez, J.García, G.Ovejero, M.Mestanza, «Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics», Journal of Hazardous Materials. 172, Pages 1311–1320, (2009).
- [53].X.S.Wang, N.Zhu, B.Yin, «Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment », Journal of Hazardous Materials, 153, p: 22-27, (2008)
- [54].A.A.Ahmad, B.H.Hameed, and N.R.Aziz, «Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling J», journal of Hazardous Materials. 141, 70-76, (2007)

Références

[55].L.B.McCarty, «Activated charcoal for pesticide deactivation», University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>), (2002).

[56]. G. McKay, Y.S. Ho, « The sorption of lead (II) on peat Water», Res, 33, p: 578–584, (1999).