



Mémoire de Master

Présenté par :

- Atmani Salma
- Abderrahmane Melissa

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Elimination de la rhodamine B par adsorption sur
Les déchets de nèfles.

Soutenu le : 13/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme BARKA Fatiha	Chimie	Président
Mr Boukerroui A.Hamid	Chimie	Examineur
Mr BEZZI A.Nacer	Chimie	Encadrant

2021-2022

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Technologie des Matériaux et du Génie des procédés (LTMGP) de l'université A. MIRA de Bejaia, sous la direction du professeur Bezzi Nacer.

Nous tenons à remercier notre encadreur monsieur A/Nacer BEZZI pour l'aide qu'il nous a offert ainsi que les conseils et son aide précieuse et son écoute permanente.

Nous tenons à remercier la doctorante madame yarik pour pour ses efforts et son aide pendant cette expérience.

Un grand merci à l'ensemble des ingénieurs du laboratoire LTMGP, ainsi que à tous les membres de l'équipe du chimique analytique.

Nous tenons également à remercier vivement les membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Dédicaces

A nos très chers parents.

A mon adorable sœur.

A nos chers frères.

A nos chères amies.

A toute notre famille qui nous a

Poussé vers le succès.

Salma.

Melissa.

Listes des figures

Figure I.1 : Sources de la pollution de l'eau.

Figure I.2 : Le phénomène d'adsorption.

Figure I.3 : Les six types d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Figure I.4 : Les quatre types d'isotherme d'adsorption d'après Giles et coll (1960).

Figure II.1 : Feuilles de nèfles.

Figure II.2 : Feuilles de nèfles.

Figure II.3 : Feuille de nèfles lavées.

Figure II.4 : Noyaux de nèfles Lavés.

Figure II.5 : Étuve utilisée pour le séchage de nos adsorbants.

Figure II.6 : Feuilles de nèfles concassées.

Figure II.7 : Feuilles de nèfles broyées.

Figure II.8 : Tamiseuse utilisée pour les deux bioadsorbant FN et NN.

Figure II.9 : Agitateur utilisé.

Figure II.10 : Filtration sous vide.

Figure II.11 : La rhodamine B sous forme de poudre.

Figure II.12 : Solution mère.

Figure II.13 : Appareil FTIR utilisé.

Figure II.14 : Spectres IR des feuilles de nèfles avant et après lavage.

Figure II.15 : Spectres IR des noyaux de nèfle avant et après lavage.

Figure II.16 : Superposition des spectres des noyaux (NN) et feuilles de nèfle (FN).

Figure III.1 : La courbe d'étalonnage de la rhodamine B.

Figure III.2 : Variation de la quantité adsorbée par les déchets de nèfle (F.N) et (N.N) en fonction du temps.

Figure III.3 : Variation de la quantité adsorbée par les déchets de nèfles (F.N) et (N.N) en fonction de la masse de F.N et N.N.

Figure III.4 : Variation de la capacité d'adsorption des bioadsorbant F.N et N.N en fonction du pH du milieu.

Figure III.5 : Variation de la quantité adsorbée et du rendement à différentes concentrations initiales de la rhodamine B par les feuilles de nèfle en fonction du temps.

Figure III.6 : Variation de la quantité adsorbée et du rendement à différentes concentrations initiales de la rhodamine B par les noyaux de nêfles en fonction du temps.

Figure III.7 : Variation de la quantité adsorbée de la rhodamine B par les F.N et N.N en fonction de la température.

Figure III.8 : Variation du rendement de la rhodamine B par les F.N et N.N en fonction de la température.

Figure III.9 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les F.N.

Figure III.10 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les N.N.

Figure III.11 : Linéarisation d'isotherme du modèle de Langmuir pour F.N.

Figure III.12 : Linéarisation d'isotherme du modèle de Langmuir pour les N.N.

Figure III.13 : Linéarisation d'isotherme du modèle de Freundlich par les F.N.

Figure III.14 : Linéarisation d'isotherme du modèle de Freundlich par les N.N.

Figure III.15 : Linéarisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorbant F.N.

Figure III.16 : Linéarisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorbant N.N.

Figure III.17 : Le modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorbant F.N.

Figure III.18 : Le modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorbant N.N.

Figure III.19 : Le modèle pseudo-second ordre pour l'adsorbant F.N.

Figure III.20 : Le modèle pseudo-second ordre pour l'adsorbant N.N.

Figure III.21 : Le modèle intra-particulaire pour l'adsorbant F.N.

Figure III.22 : Le modèle intra-particulaire pour l'adsorbant N.N.

Liste de Tableaux

Tableau I.1 : Polluants des eaux usées et leurs sources (Crini et Badot,2007).

Tableau I.2 : Exemple de polluants retrouvés dans les trois grandes sources de pollution (Ifen, 2007).

Tableau I.3 : Les colorants solubles dans l'eau.

Tableau I.4 : Les colorants insolubles dans l'eau.

Tableau I.5 : Principales caractérisations de la rhodamine B.

Tableau I.6 : Les critères de destination entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau I.7 : Les catégories des pores adoptés par L' IUPAC.

Tableau I.8 : Les propriétés des principaux adsorbants.

Tableau I.9 : Exemples d'adsorbants à faible coût.

Tableau II.1 : Les spectres infra rouges obtenus pour les différents adsorbants ciblés (NN) avant et après lavage.

Tableau II.2 : Les spectres infra rouges obtenus pour les différents adsorbants ciblés (FN) avant et après lavage.

Tableau III.1 : Les paramètres thermodynamique de l'adsorption de Rb par les feuilles de nèfle.

Tableau III.2 : Les paramètres thermodynamique de l'adsorption de Rb par les noyaux de nèfle.

Tableau III.3 : Paramètre des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin correspondant à l'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants F.N et N.N.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et modèle de diffusion intra particulaire correspond à l'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants F.N et N.N.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. La pollution et l'environnement.....	1
I.1. Source de pollution	1
I.1.1. Source urbain.....	2
I.1.2. Source industrielle.....	2
I.1.3.Source agricole.....	2
I.1.4.Source naturelle.....	2
I.1.5.Source microbiologique.....	2
I.2. Type de polluant	3
I.2.1. Polluant organique.....	3
I.2.2. Polluant inorganique.....	3
I.3.Les facteurs de pollution.....	3
I.4.Les colorants.....	4
I.5. Classification des colorants.....	5
II.La technique d'adsorption.....	7
II.1.Type d'adsorption.....	8
II.1.1.L'adsorption physique.....	8
II.1.2.L'adsorption chimique.....	8
II.2.Le choix des adsorbants.....	9
II.3.La capacité d'adsorption.....	11
II.4.Les facteurs influençant l'adsorption.....	12
II.5.Les isothermes d'adsorption.....	12
II.6.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	14
II.7.La cinétique d'adsorption.....	15
II.8.Thermodynamique de l'adsorption.....	16

Chapitre II : Préparation et caractérisation des échantillons

II.1. Préparation de l'adsorbant.....	18
II.2. Préparation de l'adsorbat.....	21
II.3. Caractérisation des bioadsorbants utilisés.....	22

Chapitre III : Tests d'adsorption de la rhodamine B Par les déchets de nèfles.

III.1. Le protocole expérimentale.....	26
III.2. Optimisation des paramètres expérimentaux.....	27
III.2.1. Influence du temps de contact.....	27
III.2.2. Influence de la masse de l'adsorbant.....	28
III.2.3. Influence du pH du milieu.....	29
III.2.4. Influence de la concentration initiale de l'adsorbant.....	30
III.2.5. Influence de la température.....	31
III.3. La modélisation des isothermes d'adsorption.....	34
III.3.1. Le modèle de Langmuir.....	34
III.3.2. Le modèle de Freundlich.....	35
III.3.3. Le modèle de Temkin.....	37
III.4. La modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	38
III.4.1. Le modèle cinétique pseudo premier ordre.....	39
III.4.2. Le modèle cinétique pseudo second ordre.....	40
III.4.3. Le modèle de la diffusion intra-particulaire.....	41

Conclusion générale

Référence bibliographique

Résumé

Introduction générale

Depuis plusieurs années, les eaux sont touchées par plusieurs modifications chimique, physique ou biologique qui ont des effets nocifs sur la qualité de ces derniers. La consommation de l'eau polluée a en général des conséquences sérieuses pour la santé des êtres humains. En général la pollution est due aux activités humaines comme les rejets industriels (colorants, produits chimiques), les phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et les produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse).

Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement comme les rejets des industries textiles. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes/ans. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants [1].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [2].

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est considérée comme méthode analytique de choix, très efficace et simple et moins onéreux [3]. Le principe de traitement par cette technique est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Ces dernières années les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement et des adsorbants biodégradables. Néanmoins, les adsorbants fabriqués à partir des sources naturelles, tels que les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Par ailleurs la valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Ainsi, tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [4], noyaux des dattes [3], noyaux d'olives [5,6], noyaux de pêche [7], épis de maïs [8], marc de café [9], les déchets de thé [10], avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs sont largement moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [11].

Dans ce contexte, nous sommes intéressé aux bioadsorbants d'origine agricole est plus précisément les déchets de nèfles : feuilles (FN) et noix (NN) provenant de la région de Bejaia. Ces déchets sont utilisés en qualité d'adsorbant à l'état brut en vue de l'élimination du colorant « rhodamine B » dans les eaux usées.

L'objectif principal de cette étude est double : l'aspect environnemental par la contribution à l'élimination du colorant « rhodamine B » dans les eaux usées et l'aspect valorisation des déchets de substances naturelles « feuilles et noix de nèfles » par leur utilisation en qualité de bioadsorbants moins onéreux.

Le présent manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est destiné à une revue bibliographique portant principalement sur la pollution et l'environnement : source, types et origine de pollution et de polluants notamment les colorants dont la rhodamine B et sur le processus d'adsorption : nature, type et catégories d'adsorption ainsi que le mécanisme, les isothermes et la cinétique d'adsorption.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les techniques de caractérisation et d'analyse chimique, la méthode de préparation d'adsorbant et de l'adsorbat.
- Le troisième chapitre a porté sur les tests d'adsorption de la rhodamine B par deux bioadsorbants « feuilles et noix de nèfles ». l'accent est mis sur l'influence de certains paramètres susceptible d'affecter le processus d'adsorption tels que la concentration initiale du polluant, le pH du milieu, la température et la masse de l'adsorbant.

Le manuscrit se termine par une conclusion dans laquelle une synthèse des résultats est rapportée suivie de quelques perspectives.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. La pollution et l'environnement

Avec le développement industriel, les problèmes de la pollution de l'eau ont pris une ampleur considérable à l'échelle mondiale. En effet, une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85 % de l'eau consommée par l'industrie sont retournées à la nature sous forme d'eaux usées. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égouts, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture. La lutte contre cette pollution est d'autant plus difficile car elle est diluée dans l'eau et souvent invisible et que certains éléments toxiques infiltrés dans le sol ne produisent souvent leur effet qu'à long terme et que de nombreux polluants agissent en synergies complexes.

Le terme « pollution » désigne la présence d'une substance au-delà d'un seuil, pour lequel des effets négatifs sont susceptibles de se produire ou toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction de substances chimiques artificielles. Toute perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière, toute altération d'une biocénose naturelle provoquée par une modification due à l'homme de l'abondance de certaines de ses espèces ou à la pullulation d'espèces exotiques introduites dans des habitats éloignés de leur aire d'origine [12].

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique ou biologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie et l'équilibre de milieu aquatique, compromet les utilisations de l'eau.

Certaines pollutions sont d'origine naturelle et d'autres proviennent des activités anthropiques. Ce qui signifie que de nombreuses activités humaines, qu'elles soient industrielles, agricoles, voire domestiques, sont responsables de la dégradation de l'environnement (réchauffement de la planète, changements climatiques et perturbations des écosystèmes, diminution de la couche d'ozone, pollution des sols et des eaux mais également de l'air, etc.) [13].

I.1. Sources de pollution

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états : solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. Les différentes sources de pollution de l'eau sont : source urbaine, source industrielle, source agricole, source naturelle et source microbiologique. La figure I.1, présente quelques sources de pollution de l'eau.

I.1.1. La source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique. La source urbaine peut aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle [14].

I.1.2. La source industrielle

Elle provient des déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Elle peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses [14].

I.1.3. La source agricole

L'aggravation constante de la pollution agricole due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitements des végétaux rend l'eau impropre à la consommation dans de nombreuses régions [15].

I.1.4. La source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique (H_2CO_3).

I.1.5. La source microbiologique

Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [14].

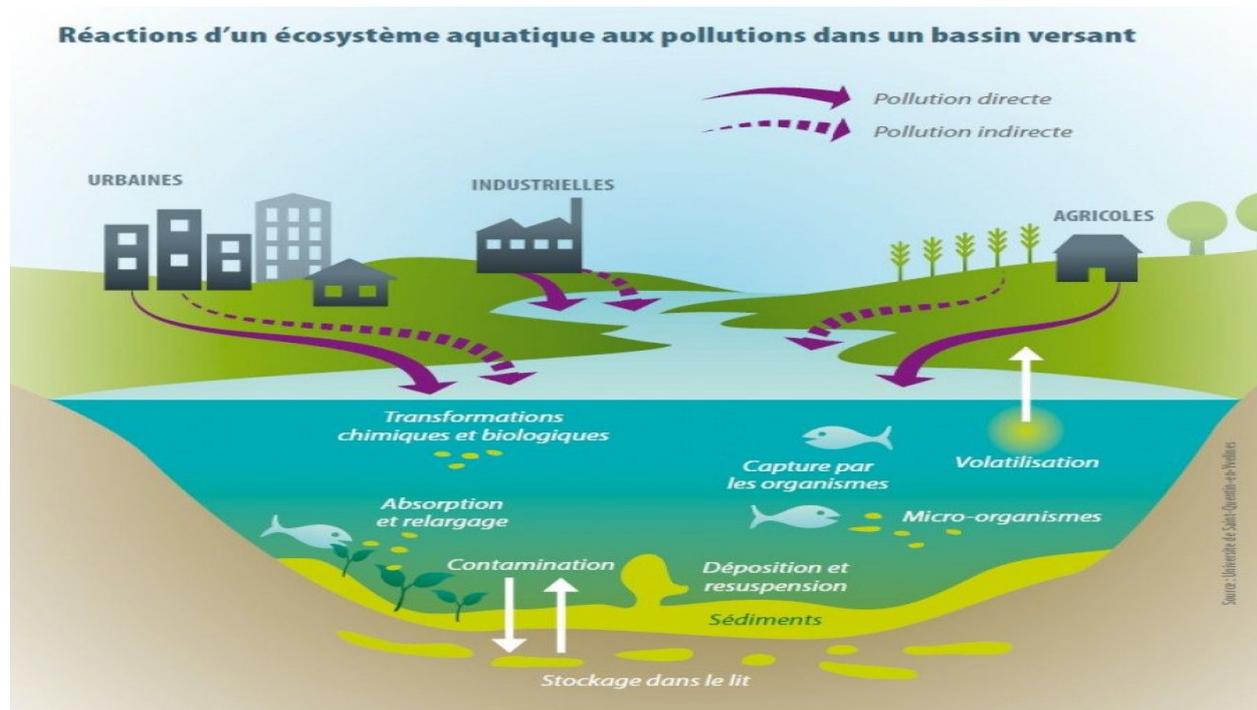


Figure I.1. Sources de la pollution de l'eau.

I.2. Types de polluants

Les eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et par d'autres activités (hydrocarbures) [14].

I.2.1. Les polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes. Ils peuvent être classés en phénols tels que les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides, les effluents domestiques ainsi les rejets industriels, aussi que tous les déchets carbonés qui provoquent l'appauvrissement en oxygène dans les milieux aquatiques [16].

I.2.2. Les polluants inorganiques

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces présentes à l'état solide dans les sols et sont mis en circulation par l'érosion sous forme de solution ou en suspension. Ils sont issus de nombreuses activités industrielles, qui utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [17].

I.3. Les facteurs de pollution

Les principaux paramètres pris en compte pour évaluer le niveau de pollution des eaux usées urbaines sont les nitrates, les phosphates, l'acidité, la demande chimique et biochimique en oxygène, la température...etc.

Parmi ces paramètres, on peut distinguer :

- Les matières en suspension (MES) : exprimées en mg par litre. Ce sont les matières non dissoutes de diamètre supérieur à 1µm contenues dans l'eau. Elles comportent à la fois des éléments minéraux et organiques et décantent spontanément.
- Les paramètres physiques : ils comportent l'oxygène dissous, indispensable à la respiration de la faune et de la flore aquatique, la température et la turbidité.

Le tableau I.1 rapporte les principales sources de pollution et les principaux types de polluants.

Tableau I.1. Polluants des eaux usées et leurs sources [18].

Polluants	Sources
Solides (en suspension)	Domestique, industrie, infiltration
Matières organiques biodégradables	Domestique, industries
Matières organiques réfractaires	Industries
Métaux lourds	Industries, mines
Engrais, pesticides	Agricole
Nutriments	Domestique, industries, agricole
Solides dissous inorganiques	Domestique, industries
Organismes pathogènes	Domestique

Le tableau I.2 présente quelques exemples de polluants.

Tableau I.2. Exemples de polluants existant dans les trois grandes sources de pollution.

Sources	Exemples	Pourcentage (%)
Domestique	Phosphore	30
	Matière organique	40
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	93
Industriel	Métaux (plomb, cadmium, nickel, mercure)	70
	Pyralène (PCB) (transformateurs)	31
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	93
	Micropolluants organiques	4
Agricole	Nitrates (engrais)	50
	Phosphore	30
	Pesticides	36

I.4. Les colorants

Depuis le début de l'humanité les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture de papier, de la peau et des vêtements etc. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre sont également utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo.

Le premier colorant synthétique utilisé « mauvéine » résulte d'une expérience de synthèse de la quinine artificielle réalisée par le chimiste anglais William Henry en 1856, afin de soigner la malaria (Aniline, colorant basique) [19]. C'est le premier colorant utilisé dans l'industrie textile.

Un colorant est défini comme étant un produit organique insaturé et aromatique capable de teindre une substance d'une manière durable [20]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur (tissus, cuirs ou papiers) appelés (chromophores) et des groupements qui permettent sa fixation (auxochromes). Les colorants absorbent dans le visible (380 à 750 nm) et sont peu ou pas biodégradables.

I.5. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leur origine. Leur classification chimique se base sur la nature des groupes actifs qu'ils comportent [21].

Le Tableau I.3 rapporte les principaux colorants solubles dans l'eau.

Tableau I.3. Les colorants solubles dans l'eau [22].

Types de colorants	Propriétés
Acides	La molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides.
Directs ou substantifs	Ils adhèrent physiquement que chimiquement à la fibre qui et ils peuvent teindre directement (le coton, le lin, la viscosse, la laine et la soie).
Mordançables	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.
Basiques	Ce sont des colorants basiques qui peuvent teindre directement la laine, la soie, et les fibres acryliques. Bien qu'ils n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces derniers avec des « tannis », on peut obtenir une teinture assez solide et très brillante.
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.

Le tableau I.4. illustre les principaux colorants insolubles dans l'eau.

Tableau I.4. Les colorants insolubles dans l'eau.

Types	Propriétés
De cuve	Ce sont les colorants les plus anciennement connus qui doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline et la teinture se termine par le ré oxydation in situ. Ces colorants sont encore utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denine.
Azoïques insolubles	Cette catégorie de colorant est actuellement la plus repandue sur le plan de l'application puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.
Formés par oxydation	Certains corps, tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales et donner après oxydation des produits quinoniques colorés ; le plus connu est le « noir d'aniline »
Platosolubles	Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres). On peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.
Réactifs	Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, c'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs ».

On peut trouver également les colorants pigmentaires. Ils sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre est particulièrement solide [21]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [23].

Les colorants présentent de nombreuses applications dans : le textile, la matière en plastique, l'industrie pharmaceutique, le cosmétique et l'agroalimentaire.

Par ailleurs, on peut citer un exemple de colorant très répandu dans l'industrie : la rhodamine B et qui fait l'objet de ce présent travail. Le tableau I.5 présente les principales caractéristiques de la rhodamine B.

Tableau I.5. Principales caractéristiques de la rhodamine B.

Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Masse molaire (g/mol)	479,01 ± 0,028
T° fusion (°C)	210-211
Solubilité (g/L)	50 (à 20 °C dans l'eau)
Masse volumique (g/cm ³)	0,79
Odeur	Inodore
Classification	Xanthène
Aspect	Cristaux vert sombre
Structure	

II. La technique d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de très grande importance dans la chimie ; elle est connue depuis longtemps dans la vie pratique. Le terme « adsorption » est utilisé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser. L'étude de l'adsorption est basée sur la mesure de la corrélation entre la concentration d'adsorbant dans la phase fluide piégée à la surface de l'adsorbant à une température donnée : c'est la mesure des isothermes d'adsorption.

Les premières applications pratiques de l'adsorption étaient basées sur l'élimination sélective de composants individuels de leurs mélanges en utilisant d'autres substances. Les premiers filtres pour le traitement de l'eau ont été installés en Europe et aux États-Unis en 1929 et 1930, respectivement. Le charbon actif a été reconnu comme un matériau de purification et de séparation efficace pour l'industrie chimique de synthèse dans les années 1940. À la fin des années 1960 et au début des années 1970, le charbon actif était utilisé dans de nombreuses applications pour éliminer un large spectre de produits chimiques de l'eau et des gaz.

En 1903, Tswett a été le premier à étudier l'adsorption sélective. Il a travaillé sur la séparation de la chlorophylle et d'autres pigments végétaux utilisant des matériaux de silice. Cette technique proposée par Tswett a été appelée « chromatographie d'adsorption solide-liquide sur colonne ». Cependant, il n'y avait pas une théorie solide permettant l'interprétation des données d'isothermes d'adsorption jusqu'en 1914. Malgré le fait que l'équation de Freundlich ait été utilisée, il n'y avait pas justification à l'époque. C'était une équation empirique, proposée en fait par Van Bemmelen en 1888. Cependant, elle est aujourd'hui connue sous le nom d'équation de Freundlich. Ce dernier lui a accordé une grande importance et a généralisé son utilisation. En 1918, Langmuir a été le premier à avoir introduit un concept clair de l'adsorption monomoléculaire sur des surfaces énergétiquement homogènes.

Le processus d'adsorption (figure 2) est un phénomène de surface dans lequel les adsorbats sont transférés sur des adsorbants. Au cours de ces dernières décennies, la technologie d'adsorption a été largement appliquée pour le traitement de l'eau car elle est peu onéreuse, efficace, simple et écologique. Les mécanismes d'adsorption comprennent principalement l'adsorption chimique correspondant à la formation de liaisons chimiques, l'adsorption physique liée aux forces de Van der Waals et l'échange d'ions. La connaissance des mécanismes d'adsorption est d'une grande importance pour concevoir les adsorbants et les systèmes d'adsorption [24].

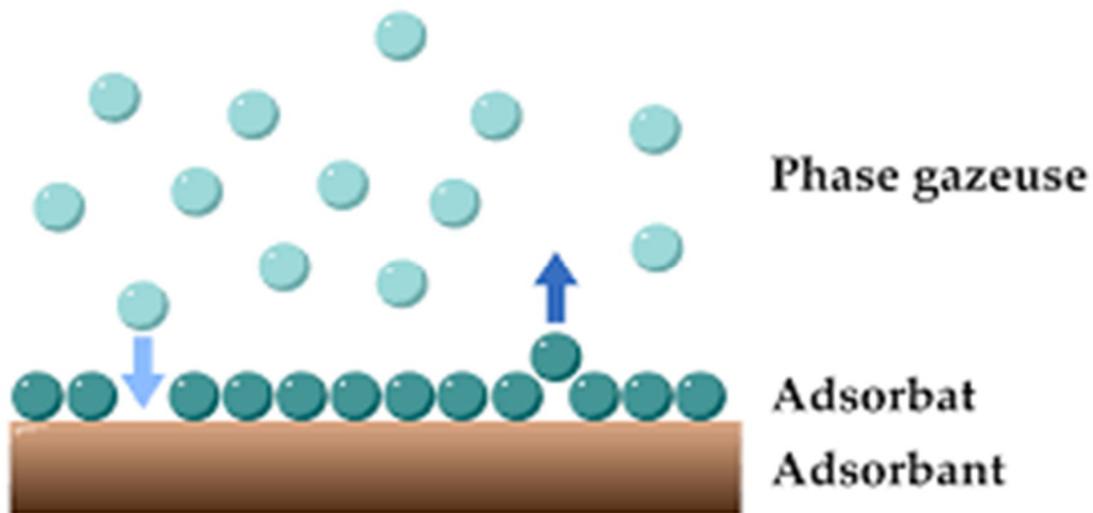


Figure I.2. Le phénomène d'adsorption.

II.1. Types d'adsorption

La nature de l'adsorption dépend des forces qui agissent entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les forces d'adsorption sont un facteur clé pour déterminer si l'adsorption est physique ou chimique. Il est parfois difficile d'identifier quel type d'adsorption prédomine dans une situation donnée. Parfois, cela peut être une combinaison de chimisorption et de physisorption [25].

II.1. 1. L'adsorption physique

Dans l'adsorption physique (ou physisorption) la molécule adsorbée est retenue sur le substrat par des liaisons de faible intensité de type Van der Waals. Elle conduit à la formation de plusieurs couches de substance condensée sur la surface du substrat. L'adsorption physique est exothermique, si la substance adsorbée est gazeuse, la chaleur dégagée est équivalente à la chaleur de condensation de la substance (10 à 40 kJ/mole). L'adsorption physique est sensible à la température, elle diminue lorsque la température augmente [26].

II.1. 2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique un échange d'électrons entre des sites de surface spécifique et des molécules de soluté et en conséquence une liaison chimique est formée. La chimisorption est caractérisée par des énergies d'interaction entre la surface et l'adsorbat élevées comparables à la force des liaisons chimiques (40 – 800 kJ/mol) [27].

Le tableau I.6 présente les critères de distinction entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau I.6. Les critères de destination entre la chimisorption et la physisorption.

Chimisorption	Physisorption
Chimiquement spécifique	Non spécifique
Réversible/irréversible	Réversible
Changement d'état électronique	Interaction électronique minimale
Energie de chimisorption comme une réaction chimique (exothermique et endothermique)	Energie d'adsorption exothermique et similaire à l'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 établi rapidement
Adsorption monocouche	Des multicouches peuvent se former

II.2. Le choix des adsorbants

Les adsorbants se présentent sous forme de matériaux homogènes ou hétérogènes. La connaissance de leur texture poreuse (surface spécifique, forme et dimensions de pores,..) est importante, non seulement pour l'optimisation des procédés dans lesquels ils entrent en jeu, mais également pour l'optimisation et la maîtrise de leur technologie d'élaboration. La surface d'un solide où a lieu l'adsorption est exclusivement la surface de l'adsorbant. Il existe donc une surface externe du grain et une surface interne qui est celle des pores. La taille des pores est un facteur important de l'adsorbant qui influence beaucoup la capacité d'adsorption. La plupart des adsorbants solides possèdent une structure poreuse complexe qui se compose de pores de différentes tailles et formes.

Les pores sont classés selon leurs tailles (Tableau I.7) en trois catégories principales par l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [28].

Tableau I.7. Les catégories des pores adoptés par l'IUPAC.

Catégories	Taille des pores (Å°)
Micropores	< 25
Mésopores	25 - 500
Macropores	> 500

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation de la qualité d'un adsorbant peut être basée sur la capacité d'adsorption, la sélectivité, la cinétique rapide, la résistance mécanique, chimique et thermique, le coût de fabrication et la régénération [26].

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Celles que l'on peut définir sont :

- la capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique et au volume poreux.
- l'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption.
- la cinétique d'adsorption peut être un paramètre essentiel dans certains procédés tels que la séparation de gaz par inversion de pression.
- la tenue à la pression, à la température, la résistance à l'attrition peuvent être des facteurs essentiels pour la durée de vie de l'adsorbant.
- la morphologie de l'adsorbant est un point essentiel si on utilise un lit d'adsorbant solide traversé par un fluide.
- le coût financier et environnemental ainsi que la disponibilité locale de l'adsorbant doivent être pris en compte.

Les adsorbants les plus utilisés à l'échelle industrielle sont : les charbons actifs (adsorbants carbonés), le gel de silice, l'alumine activée (adsorbants oxygénés) et les adsorbants polymères. Ces dernières années, beaucoup de recherche sur la technologie des biomatériaux ont été réalisées, mais restent tout de même limitée [29].

On distingue plusieurs types d'adsorbants utilisés dans la dépollution des eaux. Les plus appliqués sont le gel de silice, l'alumine activée, les zéolites et surtout le charbon actif [0]. Les propriétés des principaux adsorbants sont présentées dans le tableau I.8.

Tableau I.8. Les propriétés des principaux adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Production mondiale (T/an)
Gel de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	4,0 à 5,0	25 000
Alumine activée	200 à 400	1,0 à 6,0	3,0 à 6,0	75 000
Zéolites	500 à 800	3,0 à 8,0	3,0 à 4,0	150 000
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	4,0 à 8,0	400 000

- **Le charbon actif** : il est obtenu après carbonisation à haute température et en l'absence d'air d'une matière organique (bois, écorce, coques de noix de coco ou cacahuètes, noyaux d'olives, houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers). Une nouvelle carbonisation en présence de vapeur d'eau, d'air ou de gaz crée alors un vaste réseau de micropores piégeant les substances nocives (toxines, drogues, additifs). L'adsorption sur le charbon actif est principalement une interaction physique. Si le charbon est prétraité avec des substances chimiques, il montre également une forte chimisorption [30]. Sa capacité d'adsorption dépend de la fabrication, de l'activation et de la matière première du charbon actif. Il existe deux méthodes d'activation du charbon actif : l'activation physique (par un gaz et vapeur d'eau) et l'activation chimique par des acides [30].

- **Le gel de silice** : c'est un matériau qui permet de capter l'humidité avant les autres matériaux l'entourant, préservant ainsi ces derniers des ravages de l'humidité. Il est un adsorbant de grande capacité avec des pores fins sur la surface et peut être utilisé en particulier comme déshydratant, inhibiteur de rouille ainsi que comme catalyseur.

- **L'alumine activée** : c'est une forme d'oxyde d'aluminium très poreuse et présentant une surface importante. C'est un adsorbant important bien que sa structure physique et ses caractéristiques chimiques sont très différentes de celles du charbon actif et utilisé comme déshydratant, pour le traitement de l'eau et comme catalyseur dans les opérations de raffinage et de gaz naturel.

- **Les zéolites** : ce sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés présentant un système nanoporeux constitué d'un réseau de canaux interconnectés ou non et de cages de diamètre inférieur à 10 Å. Elles peuvent être soit naturelles soit synthétiques par des processus hydrothermaux dans une gamme de température de 90-100°C, suivi d'un échange d'ions avec certains cations alcalins et alcalino-terreux échangeables (Na, K, Ca et Mg) [30].

Tableau I.9. Exemples d'adsorbants à faible coût.

Déchets	Adsorbants	Polluants	Références
Agricoles et ménagère	Charbon de paille de maïs	Phosphates	Zhao et Coll (2017)
	Le rosmarinus officinalis	Bleu de méthylène	Zhao et Coll (2016)
	Les écorces de l'haricot.	Bleu cibacron	You et Coll (2016)
Sols et minerais	Bentonite	Ammonium	Ismadji et oll (2016)
Sous-produits industriels	Cendre volante de charbon modifié par le calcium	Phosphate Ammonium	You et Coll (2017)
	Boue rouge	Ammonium	Zhao et Coll (2016)

C'est dernières années, plusieurs recherches sont orientées vers des adsorbants moins coûteux et disponibles en grandes quantités tels que : les déchets agricoles et ménagères, les minerais, les sols et matériaux issus de la mer qui peuvent être utilisés à l'état brut ou traité [30].

Le tableau I.9 présente quelques exemples d'adsorbants à faible coût.

II.3. La capacité d'adsorption

La technique d'adsorption consiste à mettre en contact un volume fixé de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies et pouvant être facilement modifiées. Un équilibre thermodynamique est atteint lorsque la solution est en contact avec l'adsorbant, le milieu est alors agité pendant un temps donné, puis séparé. La comparaison de la solution initiale et celle à l'équilibre par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé et donc évaluer l'effet des paramètres [28].

La quantité adsorbée du polluant à l'instant t noté q_t (mg/g) est définie par l'équation suivante :

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} * V \quad (1)$$

L'efficacité de l'élimination d'un polluant notée R (%) est donnée par :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Avec :

C_i : Concentration initiale de la solution (mg/l).

C_t : Concentration à l'instant t (mg/l).

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (l).

II.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant, il s'agit particulièrement de : la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH du milieu, la température et le temps de contact de l'adsorbat sur l'adsorbant.

II.5. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption fournit de nombreuses informations relatives à la texture du matériau, mais aussi à son affinité avec la molécule sonde utilisée. Elle décrit la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Selon l'IUPAC (1985), les isothermes d'adsorption sont classées en six types.

- **Les isothermes de type I (a)** : elles sont données par des matériaux microporeux ayant principalement des micropores étroits de largeur ≤ 2 nm.
- **Les isothermes de type I (b)** : elles sont obtenues avec des matériaux ayant des distributions de tailles de pores sur une plage plus large, y compris des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits $\leq 2,5$ nm.
- **Les isothermes de type II** : elles sont données par la physisorption de la plupart des gaz sur des adsorbants non poreux ou macroporeux. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à une condensation capillaire.
- **Les isothermes de type III** : il n'y a pas de formation de monocouche identifiable ; les interactions adsorbant-adsorbat sont désormais relativement faibles et les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux.
- **Les isothermes de type IV** : elles sont obtenues par des adsorbants mésoporeux, c'est-à-dire des solides pour lesquels le volume poreux est principalement constitué de pores ayant une taille comprise entre 2 et 50 nm (par exemple, de nombreux gels d'oxydes, adsorbants industriels et tamis moléculaires mésoporeux). Dans le cas d'une isotherme de type IVa, la condensation capillaire s'accompagne d'une hystérésis. En principe, les isothermes de type IVb sont également données par des mésopores coniques et cylindriques fermés à l'extrémité conique.

- **Les isothermes de type V** : elles sont similaires à celles du type III, ce qui peut être attribué à des interactions adsorbant-adsorbat relativement faibles. À un P/P_0 plus élevé, le regroupement moléculaire est suivi du remplissage des pores. Par exemple, les isothermes de type V sont observées pour l'adsorption d'eau sur des adsorbants hydrophobes microporeux et mésoporeux.
- **Les isothermes de type VI** : elles sont réversibles par paliers et sont représentatives de l'adsorption couche par couche sur une surface non poreuse très uniforme.

Les isothermes des types IV, V et VI sont différentes des isothermes de désorption ; le phénomène d'adsorption n'est donc pas toujours parfaitement réversible.

La figure I.3 rapporte les six types d'isothermes d'adsorption selon le classement de l'IUPAC.

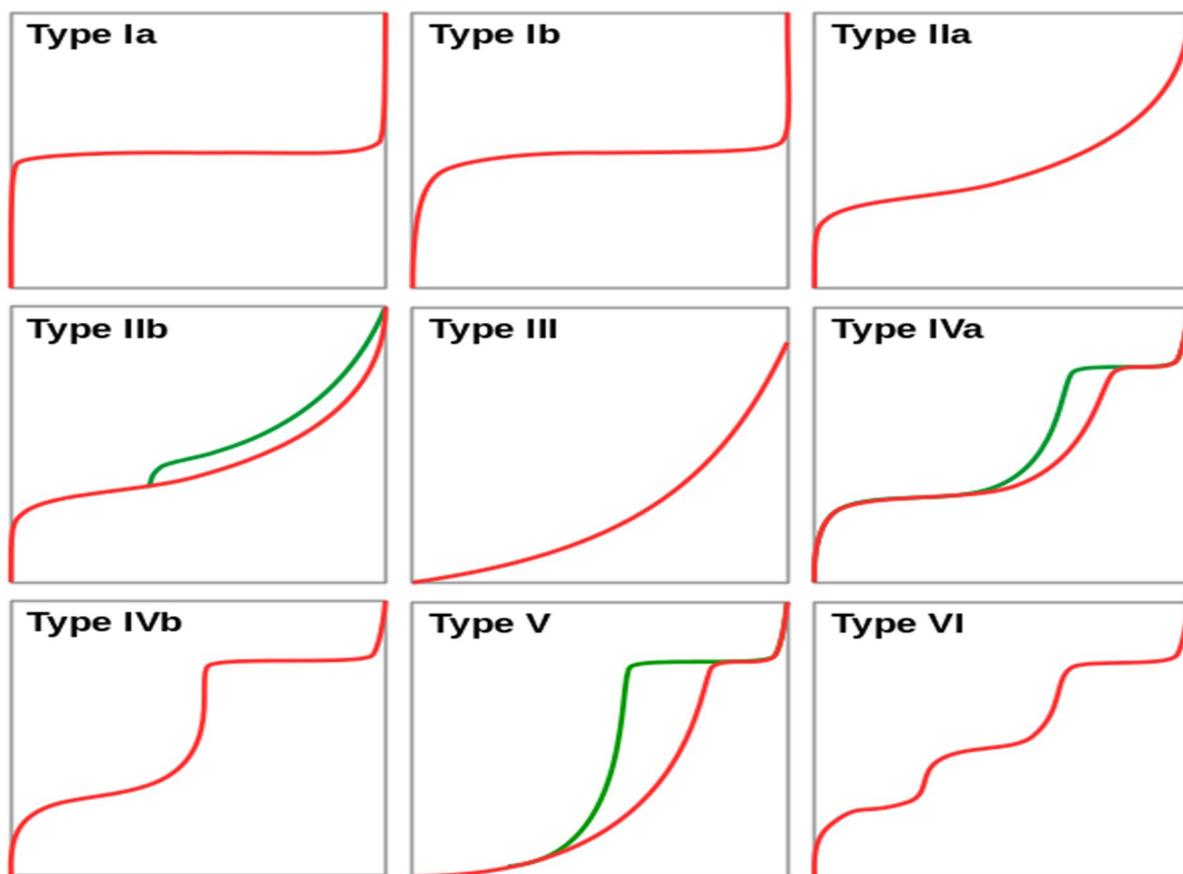


Figure I.3. Les six types d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Dans le cas des liquides, la relation mathématique entre la concentration d'adsorbat dans la phase liquide et celle dans la phase solide à l'équilibre et à une température constante est décrite par les isothermes d'adsorption de Giles et coll. [31].

On distingue quatre principales classes d'isotherme d'après Giles et coll (1960) (figure4).

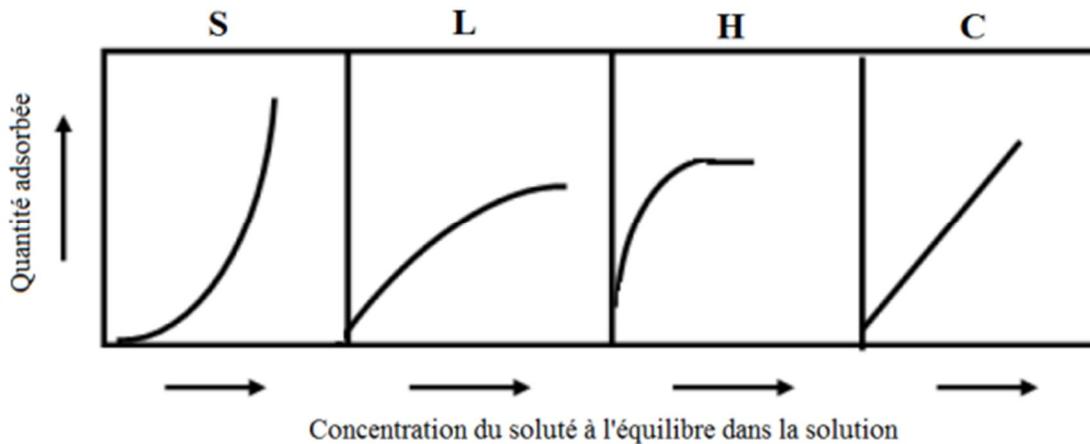


Figure I.4. Les quatre types d'isotherme d'adsorption d'après Giles et coll (1960)

- **Les isothermes de type S (Sigmoidale)** : c'est l'adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbat-adsorbant, mais aussi adsorbat-adsorbat, on peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.
- **Les isothermes de type L (Langmuir)** : elles sont obtenues quand la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible.
- **Les isothermes de type H (Haute affinité)** : elles correspondent à une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant ce qui conduit à une adsorption importante.
- **Les isothermes de type C (Partition constante)** : Elles montrent une courbe linéaire qui décrit une répartition égale entre la solution et l'adsorbant.

II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques permettent de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés car leurs équations mathématiques sont simples et permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [32]. On cite particulièrement les modèles de : Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.6.1. Le modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles les plus appliqués. Il décrit bien les isothermes de type L en phase liquide selon l'équation :

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1})

q_{max} : Quantité maximale adsorbée par unité de masse (mg.g^{-1})

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

C_e : Concentration de l'adsorbé à l'équilibre en phase liquide (mg. L^{-1})

II.6.2. Le modèle de Freundlich

C'est un modèle empirique qui permet de modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1})

k_f : Coefficient de Freundlich ($(\text{mg.g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$)

C_e : Concentration à l'équilibre en phase liquide (mg. L^{-1})

$1/n$: Constante de mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

II.6.3. Le modèle de Temkin

Il suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique [30]. L'isotherme de Temkin est présentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{R_T}{b_T} \ln (A C_e) \quad (5)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$).

T : Température (K).

A : Constante de Temkin (L. g^{-1}).

b_T : Constante relative à la chaleur d'adsorption (J. mol^{-1}).

C_e : Concentration d'équilibre de l'adsorbant (mg. L^{-1}).

II. 7. La cinétique d'adsorption

Pour l'étape d'adsorption proprement dite (réaction de surface), les modèles cinétiques les plus cités dans la littérature sont les suivants : le modèle de pseudo premier-ordre, le modèle de pseudo second-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [33].

II. 7.1. Le modèle de pseudo premier-ordre

Le modèle de pseudo premier-ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Avec :

q_e, q_t : Quantités de soluté absorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre (min^{-1}).

t : Temps (min).

II. 7.2. Le modèle de pseudo seconde-ordre

Le modèle cinétique de pseudo seconde-ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Avec :

q_e, q_t : Quantités de soluté absorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo seconde-ordre (min^{-1}).

t : Temps (min).

II. 7.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire

C'est le modèle dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps. Il a été proposé par Weber et Morris à travers l'équation suivante :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (8)$$

Avec :

K_d : Constante de diffusion intra-particulaire.

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Si la représentation de la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape limitant du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption.

II.8. La thermodynamique de l'adsorption

Pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption, il est nécessaire de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que : l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), la variation d'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0) [18].

L'énergie libre de Gibbs ΔG^0 (KJ mol^{-1}) de la réaction d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (9)$$

Ou :

K_c : Constante d'équilibre thermodynamique.

T : Température absolue.

R : Constante des gaz parfaits.

Selon Tran et coll., (2016), la constante d'équilibre thermodynamique K_c est calculée par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (10)$$

La relation entre ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 est donnée par l'équation de Van't Hoff :

$$\text{Ln}k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

A température et pression constantes, la valeur de ΔG^0 sert de critère fondamental de la spontanéité. Si la valeur est négative, l'adsorption est une réaction spontanée. Une valeur de ΔH^0 positive indique que le processus est endothermique, alors qu'une valeur de ΔH^0 négative indique un processus exothermique. La valeur de ΔS^0 indique le désordre qui règne entre les molécules de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

Chapitre II :
Préparation et caractérisation des
échantillons

Chapitre II : Préparation et caractérisation des échantillons

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur car tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. Actuellement, les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de substances métalliques, constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique. En effet, le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution. L'Algérie a par ailleurs promulgué un décret le 10 juillet 1993 concernant les concentrations en métaux des eaux de rejet des installations industrielles. Certains de ces processus sont : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption. L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite, sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. Surtout au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel de divers adsorbants naturels pour l'élimination des colorants dans les eaux usées.

L'utilisation des bioadsorbants dans le domaine de la dépollution des effluents des eaux usées présente un avantage économique à faible coût et respectueux des normes environnementales. Ils sont biodégradables et possèdent une capacité d'adsorption des polluants organiques ou inorganiques prometteuse. Ils pourraient alors remplacer le charbon actif et d'un autre côté de préparer les bio-charbons en allant vers la chimie verte.

Dans ce chapitre, on décrit les différentes opérations liées à la préparation des échantillons de l'adsorbat « rhodamine B » et de l'adsorbant « déchets de nêfles » à l'état brut ainsi que la caractérisation par spectrométrie Infra rouge à transformée de Fourier de ce dernier.

Dans le cadre de ce travail et en vue de réaliser des tests d'adsorption du colorant « rhodamine B » par des bioadsorbants, nous avons choisi d'utiliser les déchets de nêfles, en l'occurrence les feuilles (FN) et les noix (NN).

II.1. Préparation de l'adsorbant

La préparation des échantillons de déchets de nêfles se fait par plusieurs étapes : la récolte, le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage.

1. La récolte : elle a été réalisée durant le mois d'avril 2022 dans la région de Béjaïa. Ainsi, nous avons récolté environ 1 kg de feuilles (FN) et 1 kg de noix (NN). Les figures II.1 et II.2 représentent les échantillons de feuilles (FN) et de noix (NN) de nêfles récoltés.



Figure II.1. Feuilles de nèfles (FN).



Figure II.2. Noix de nèfles (NN).

2. Le lavage : les échantillons récoltés « feuilles (FN) et noix (NN) » ont subi un lavage poussé avec de l'eau ordinaire de façons à éliminer toutes traces de poussières qui pourraient nuire à leur rendement lors des opérations d'adsorption. Cette étape est suivie par la suite par un lavage à l'eau distillée afin d'évacuer les résidus d'impuretés sur les feuilles et les noix de nèfles qui sont utilisées comme adsorbants. Les figures II.3 et II.4 représentent les échantillons de feuilles (FN) et de noix (NN) de nèfles lavés.



Figure II.3. Feuilles de nèfles lavées.



Figure II.4. Noix de nèfles lavées.

3. Le séchage : les échantillons lavés « feuilles (FN) et noix (NN) » ont été séchés dans une étuve (Figure II. 5) à une température de 105 °C pendant 24 heures.

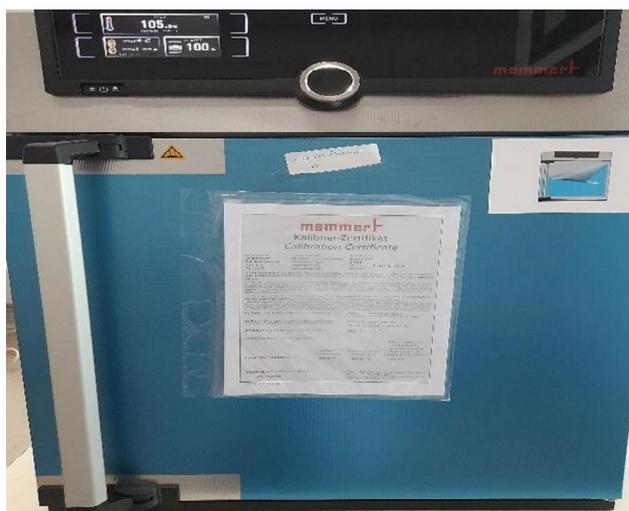


Figure II.5. Étuve utilisée pour le séchage de nos adsorbants.

4. Le concassage et le broyage : les échantillons « feuilles (FN) » préalablement séchés ont été concassés manuellement par un mortier jusqu'à l'obtention de petits fragments. Par contre, les échantillons « noix (NN) » préalablement séchés ont été broyés sur machine électrique jusqu'à l'obtention de petits grains. Les figures II.6 et II.7 représentent les échantillons de feuilles (FN) nêfles concassées et broyées.



Figure II.6. Feuilles de nêfles concassées.



Figure II.7. Feuilles de nêfles broyées.

5. Le tamisage : les échantillons préalablement concassés et broyés ont été tamisés à l'aide d'un tamis de taille 1 mm (Figure II.8).



Figure II.8 : Tamiseuse utilisée pour les deux bioadsorbant FN et NN.

6. Lavage et séchage : les échantillons obtenus après tamisage, sous forme de poudre, ont été lavés avec de l'eau distillée chaude sous agitation plusieurs fois pendant 15 minutes. Ensuite avec de l'eau froide sous agitation jusqu'à ce que la couleur de l'eau devienne transparente et avoir une absorbance nulle.

Cette opération est suivie par une filtration sous vide. Les échantillons ainsi obtenus sont séchés dans une étuve à une température de 105°C pendant 24 heures. Les échantillons enfin obtenus sont prêts pour les tests d'adsorption.



Figure II.9. Agitateur utilisé.



Figure II.10. Filtration sous vide.

II.2. Préparation de l'adsorbant

Les tests d'adsorption sur les bioadsorbants NN et FN préparés précédemment seront appliqués pour un polluant très répandu dans l'industrie en l'occurrence la rhodamine B utilisée en qualité d'adsorbant.

La préparation de cet adsorbant consiste en l'utilisation d'une solution mère obtenue par dissolution d'une masse de 1000 mg (Figure II.11) de la rhodamine B dans un litre d'eau distillée. A partir de cette solution (Figure II.12) en faisant des dilutions on obtient des solutions filles.



Figure II.11. La rhodamine B sous forme de poudre.



Figure II.12. Solution mère

II.3. Caractérisation des bioadsorbants utilisés

Afin de connaître au mieux les propriétés physico-chimiques des adsorbants mis en œuvre, nous avons fait appel à la technique d'analyse par spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Cette technique nous a permis de caractériser les groupements fonctionnels de surface et notamment à connaître la nature et la quantité des fonctions acido-basiques présentes à la surface de l'adsorbant.

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux).

Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm . Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (1 à 2.5 μm) et en moyen infrarouge (2.5 à 50 μm). Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale.

Selon le matériau analysé et des informations souhaitées, la spectroscopie infrarouge peut être complétée par d'autres techniques analytiques comme la spectroscopie UV-visible ou la spectroscopie Raman. La figure 13 montre l'appareil FTIR utilisé pour la caractérisation des échantillons utilisés comme adsorbants et l'identification des groupements fonctionnels.



Figure II.13. Appareil FTIR utilisé.

L'analyse des matériaux par spectrométrie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de technologie des Matériaux et du Génie des Procédés (LTMGP) de l'université de Bejaia. Elle nous a permis d'identifier le plus possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces bioadsorbants. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Thermo scientific utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été réalisée sur une plage de longueur d'ondes allant de 500–4000 cm^{-1} .

Les spectres infra rouges obtenus pour les différents adsorbants ciblés (NN) et (FN) avant et après lavage sont représentés sur les tableaux II.1 et II.2 et les figures II.13 et II.14.

Tableau II.1. Les spectres infra rouges obtenus pour les différents adsorbants ciblés (NN) avant et après lavage.

Pics et bandes	Signification	Apparence
3400–3200 cm^{-1}	vibrations d'élongation O-H	Forte
2930 et 2850 cm^{-1}	Vibrations d'élongation de C–H	moyenne
1700 cm^{-1}	vibrations d'élongation des groupes C=O	moyenne
1650–1600 cm^{-1}	vibrations d'élongation des liaisons C=C	Faible
1000 et 1350 cm^{-1}	vibrations des liaisons C-O	moyenne
1202 et 1020 cm^{-1}	Vibrations d'élongation amine aliphatique	Faible

Tableau II.2. Les spectres infra rouges obtenus pour les différents adsorbants ciblés (FN) avant et après lavage.

Pics et bandes	Signification	Apparence
3400–3200 cm^{-1}	vibrations d'élongation O-H	Forte
2930 et 2850 cm^{-1}	Vibrations d'élongation de C–H	Moyenne
1700 cm^{-1}	vibrations d'élongation des groupes C=O	Moyenne
1650–1600 cm^{-1}	vibrations d'élongation des liaisons C=C	Faible
1000 et 1350 cm^{-1}	vibrations des liaisons C-O	Moyenne
1202 et 1020 cm^{-1}	Vibrations d'élongation amine aliphatique	Faible

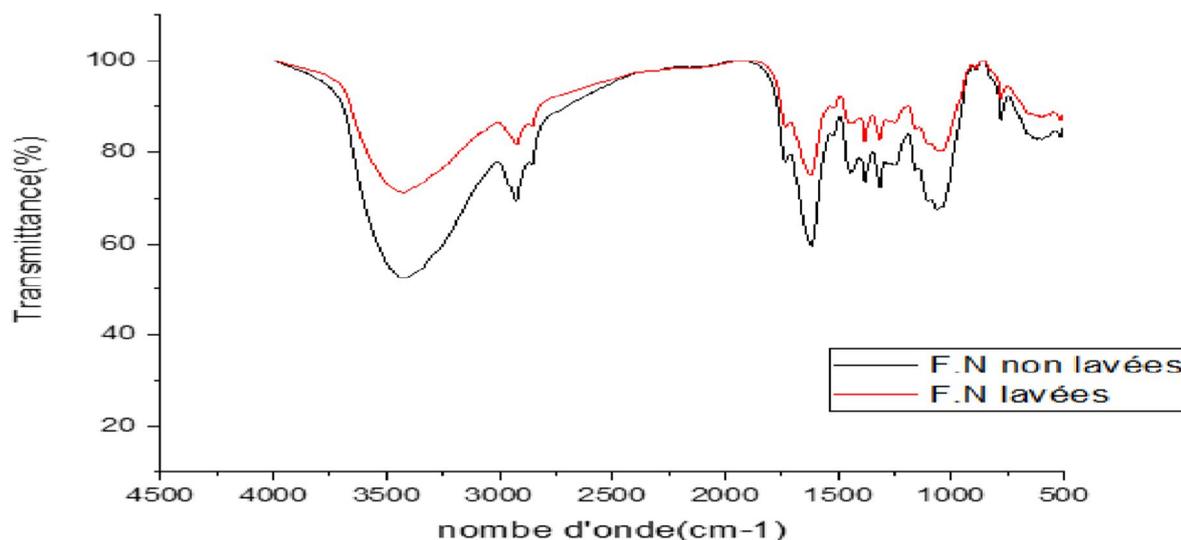


Figure II.14. Spectres IR des feuilles de nêfles avant et après lavage.

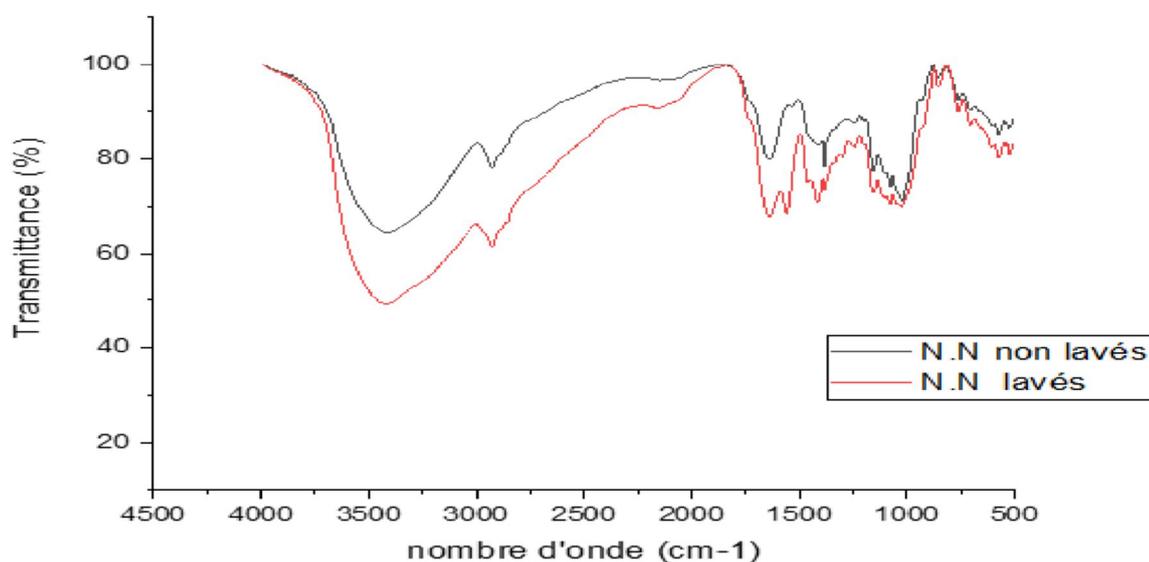


Figure II.15. Spectres IR des noyaux de nêfle avant et après lavage.

Il ressort de ces résultats la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Les principaux pics et bandes observés sont :

- une large bande d'absorption entre $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools).
- une bande d'absorption comprise entre $2930\text{ et }2850\text{ cm}^{-1}$ résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.
- un pic observé à 1700 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des groupes C=O (des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques).
- une bande à $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique, qui est beaucoup plus intense pour les feuilles que pour les noyaux de nêfle.

- une bande observée entre 1000 et 1350 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons C-O .
- une bande faible observée entre 1202 et 1020 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation amine aliphatique (amine tertiaire).

La figure II.15 présente la superposition des spectres des noyaux (NN) et feuilles de nêfle (FN). Elle montre clairement la présence des mêmes espèces mais avec une intensité plus prononcée dans les noix que dans les feuilles de nêfles. Ce qui pourrait influencer les performances d'adsorption du système rhodamine B/déchets de nêfles.

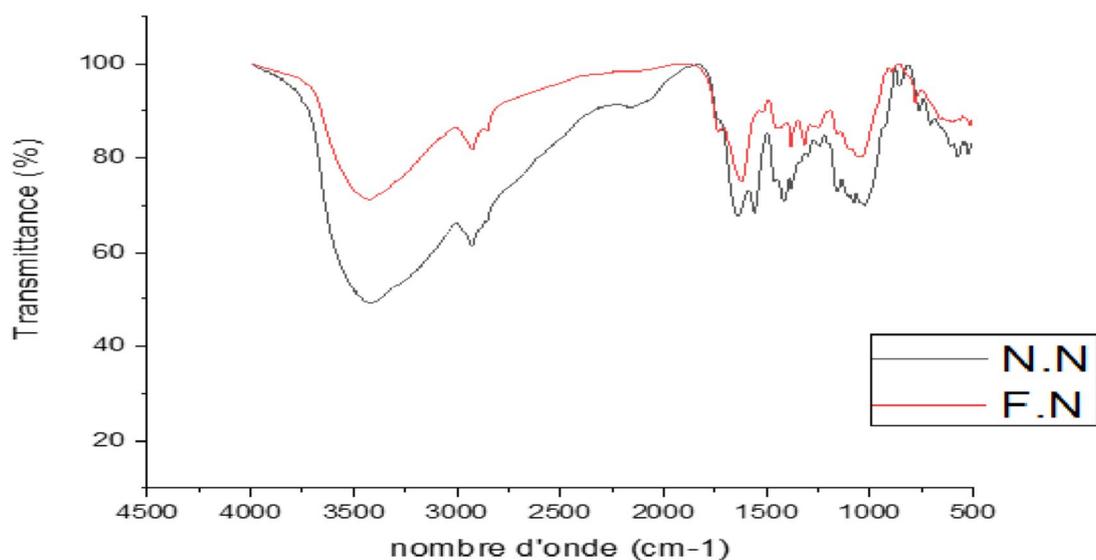


Figure II.16. Superposition des spectres des noyaux (NN) et feuilles de nêfle (FN).

Chapitre III :

Tests d'adsorption de la rhodamine B
par les déchets de nèfles.

Chapitre III : Tests d'adsorption de la rhodamine B par les déchets de nêfles

Dans le but d'éliminer le plus possible le colorant « la rhodamine B » dans une solution d'eau distillé, nous avons réalisés des tests d'adsorption en utilisant les déchets de nêfles : noyaux (NN) et feuilles (FN) à l'état brut en qualité de bioadsorbants. L'objectif visé est double, d'une part contribuer, par l'élimination de ce colorant, à la protection de l'environnement et d'autre part, valoriser les déchets agricoles tel que ceux de nêfle dont les réserves sont considérables.

Dans ce cadre, nous avons procédé à l'optimisation des principaux paramètres expérimentaux tels que : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, la concentration initiale de l'adsorbat et la température. Cette étude est nécessaire pour l'obtention de meilleures capacités d'adsorption du système rhodamine B/déchets de nêfles.

III.1. Le protocole expérimental

Les tests d'adsorption du colorant « rhodamine B » par les déchets de nêfles, feuilles (FN) et noyaux (NN) ont été réalisés à partir du protocole expérimental suivant. A partir d'une solution mère de 1000 mg de l'adsorbat par litre (1g.L^{-1}), on fait des dilutions pour obtenir des solutions filles de concentrations : 0, 2, 4, 6, 8, 10, 14 et 16 mg. Dans ce cas, nous avons utilisé une longueur d'onde maximale égale à 553 nm et une concentration plus faible égale à 2mg.L^{-1} .

Les résultats des mesures de l'adsorbance de chaque solution obtenues nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentés par la figure III.1.

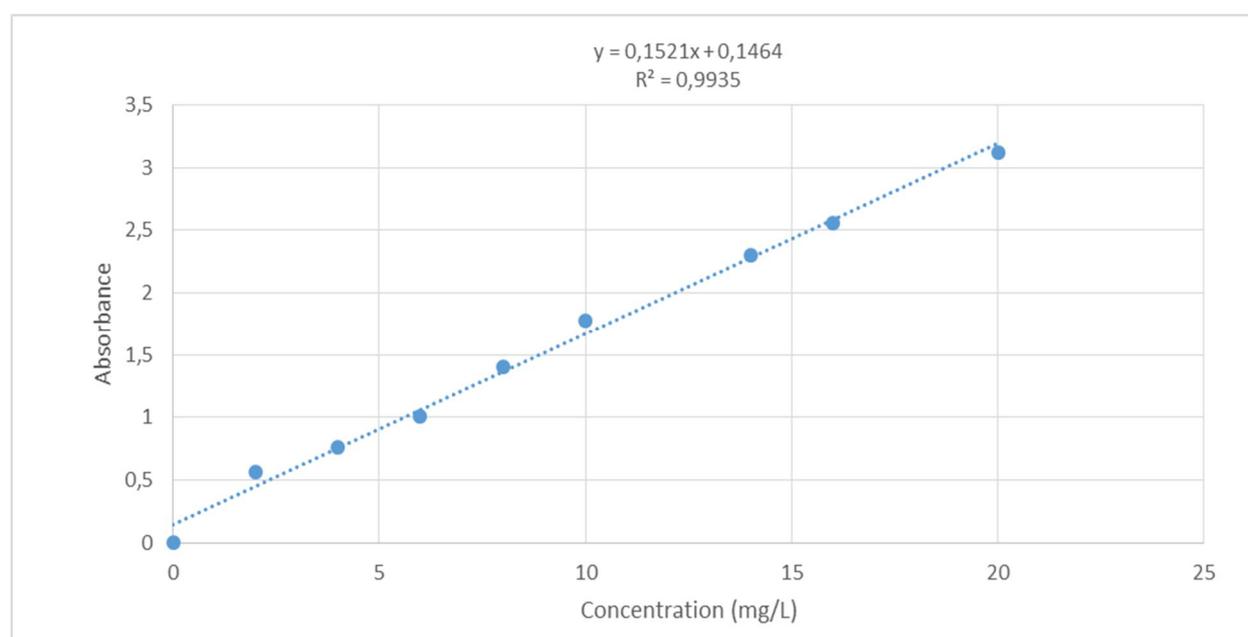


Figure III.1. La courbe d'étalonnage de la rhodamine B

Les tests d'adsorption ont été réalisés à partir de la solution mère en faisant des dilutions à différentes concentrations sous agitation. La mesure a été réalisée par un spectromètre UV-visible dans un intervalle de 400-800 nm et à une longueur d'onde maximale de 553 nm.

III.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

Dans le but d'atteindre les meilleures performances d'adsorption du colorant « rhodamine B » par les déchets de nêfles (FN) et (NN) à l'état brut, il est nécessaire d'optimiser les principaux paramètres expérimentaux tels que : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, la concentration initiale de l'adsorbat et la température.

III.2.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur le processus d'adsorption de la rhodamine B sur les déchets de nêfles, nous a permis d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

L'étude est réalisée dans les conditions suivantes : masse de l'adsorbant 0,5 g, pH 4 et concentration initiale 20 mg/L.

Les prélèvements ont été réalisés à plusieurs instants (5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 70 min, 90 min, 120 min).

Les résultats des tests d'adsorption obtenus pour les échantillons de nêfles (FN) et (NN) sont rapportés dans la figure III.2.

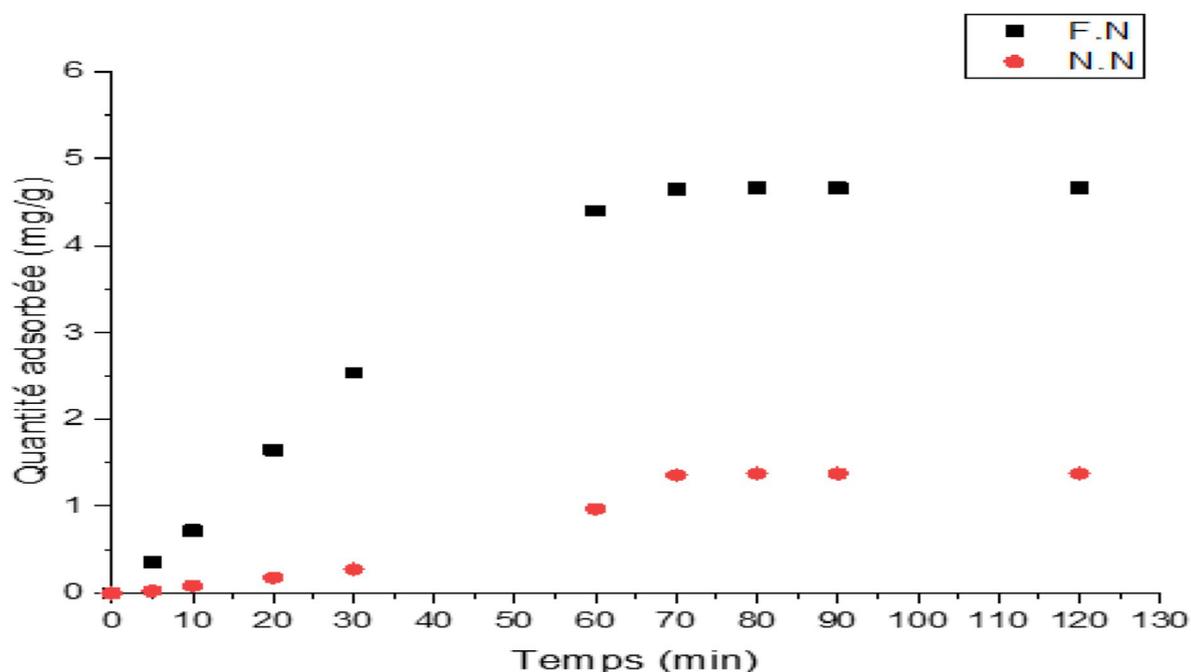


Figure III.2. Variation de la quantité adsorbée par Les déchets de nêfle (FN) et (NN) en fonction du temps.

Il ressort de ces résultats que la quantité adsorbée augmente avec le temps utilisés jusqu'à l'obtention de l'équilibre d'adsorption à 70 min pour les deux adsorbants (FN) et (NN). L'augmentation de la quantité adsorbée dans l'intervalle de 0 à 60 minutes est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant utilisé. A partir de 70 minutes, on enregistre une stabilisation liée au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées.

III.2.2. Influence de la masse de l'adsorbant

L'étude consiste à faire varier la masse de l'adsorbant (0,5g, 1g, 2g, 4g, 6g) pour déduire celle qui correspond à une meilleure capacité d'adsorption de la rhodamine B sur les bioadsorbants (FN) et (NN). Cette étude a été réalisée en utilisant les conditions suivantes : la concentration de 20mg/L, le pH 4, le temps de contact 120 min.

Les résultats des tests d'adsorption obtenus, appliqués aux déchets de nèfles à l'état brut sont rapportés dans la figure III.3.

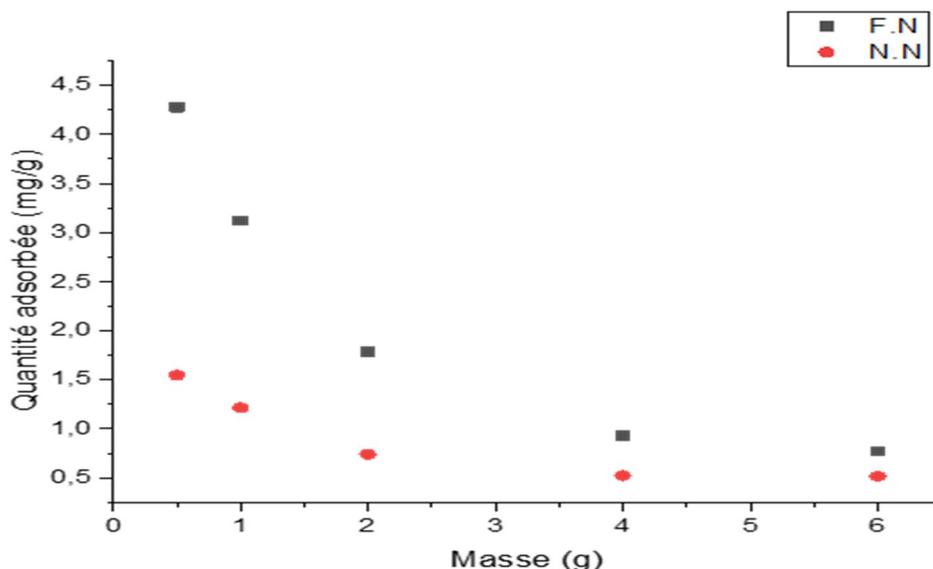


Figure III.3. Variation de la quantité adsorbée par les déchets de nèfles (FN) et (NN) en fonction de la masse de F.N et N.N.

Il ressort de ces résultats que l'augmentation de la dose de bioadsorbant conduit à une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g), ceci est dû à la saturation des sites actifs. La capacité de biosorption est inversement proportionnelle à la dose de l'adsorbant. Ainsi, son augmentation entraîne une diminution directe de la capacité d'adsorption. Cette diminution est due à la superposition et à l'agrégation des sites actifs de la biosorption.

III.2.3. Influence du pH du milieu

Le pH est un paramètre déterminant pour le mécanisme de l'adsorption sur la capacité d'adsorption. Il peut modifier la charge de surface du bioadsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et la dissociation des groupements fonctionnels [4].

Les tests d'adsorption appliqués aux deux bioadsorbants ont été réalisés dans les conditions suivantes : Concentration 20mg/L, masse d'adsorbant 6g, temps de contact 2h.

Les résultats des tests d'adsorption appliqués aux déchets de nêfles à l'état brut sont rapportés dans la figure III.4.

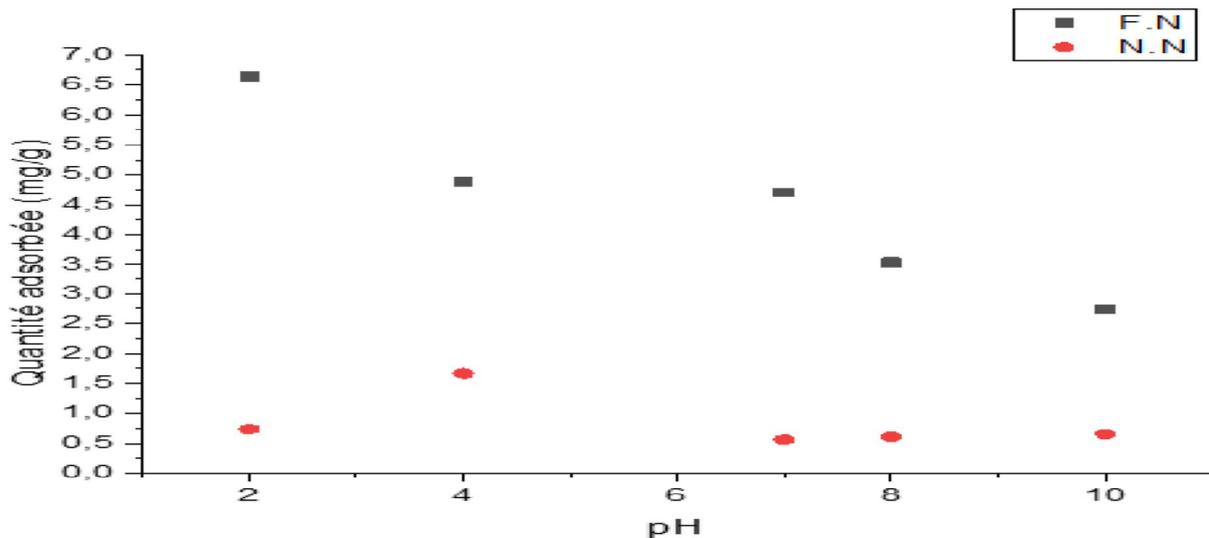


Figure III.4. Variation de la capacité d'adsorption des bioadsorbant FN et NN en fonction du pH du milieu.

Les résultats obtenus ont montré que les quantités de rhodamine B adsorbées par les échantillons FN et NN sont pratiquement indépendantes du pH du milieu. Par contre, les feuilles de nêfles adsorbent plus à pH égal à 2 et les noyaux de nêfles à pH égal à 4. Ainsi les tests d'adsorption postérieurs sont réalisés à des pH 2 et pH 4.

III.2.4. Influence de la concentration initiale du colorant

Pour atteindre les valeurs maximales de la capacité d'adsorption de la rhodamine B, c'est à dire atteindre la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, il faut utiliser les meilleures conditions possibles. Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale du colorant, en prenant en considération une gamme de concentration initiale (mg/l), suivante : 5, 10, 20 et 30.

Les résultats des tests d'adsorption obtenus pour les échantillons de nêfles (FN) et (NN) sont rapportés dans les figures III.5 et III.6.

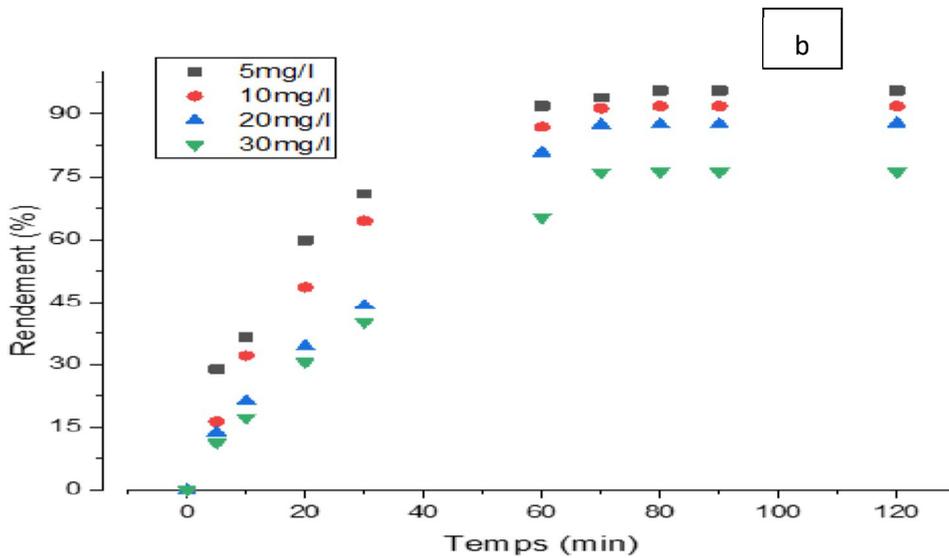
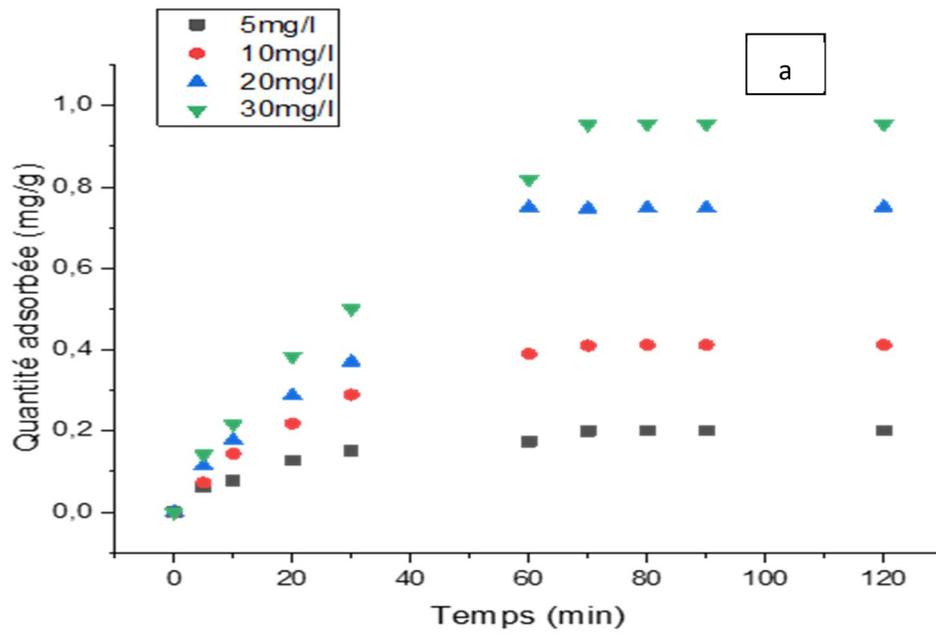


Figure III.5. Variation de la quantité adsorbée (a) et du rendement (b) à différentes concentrations initiales de la rhodamine B par les feuilles de nèfle en fonction du temps.

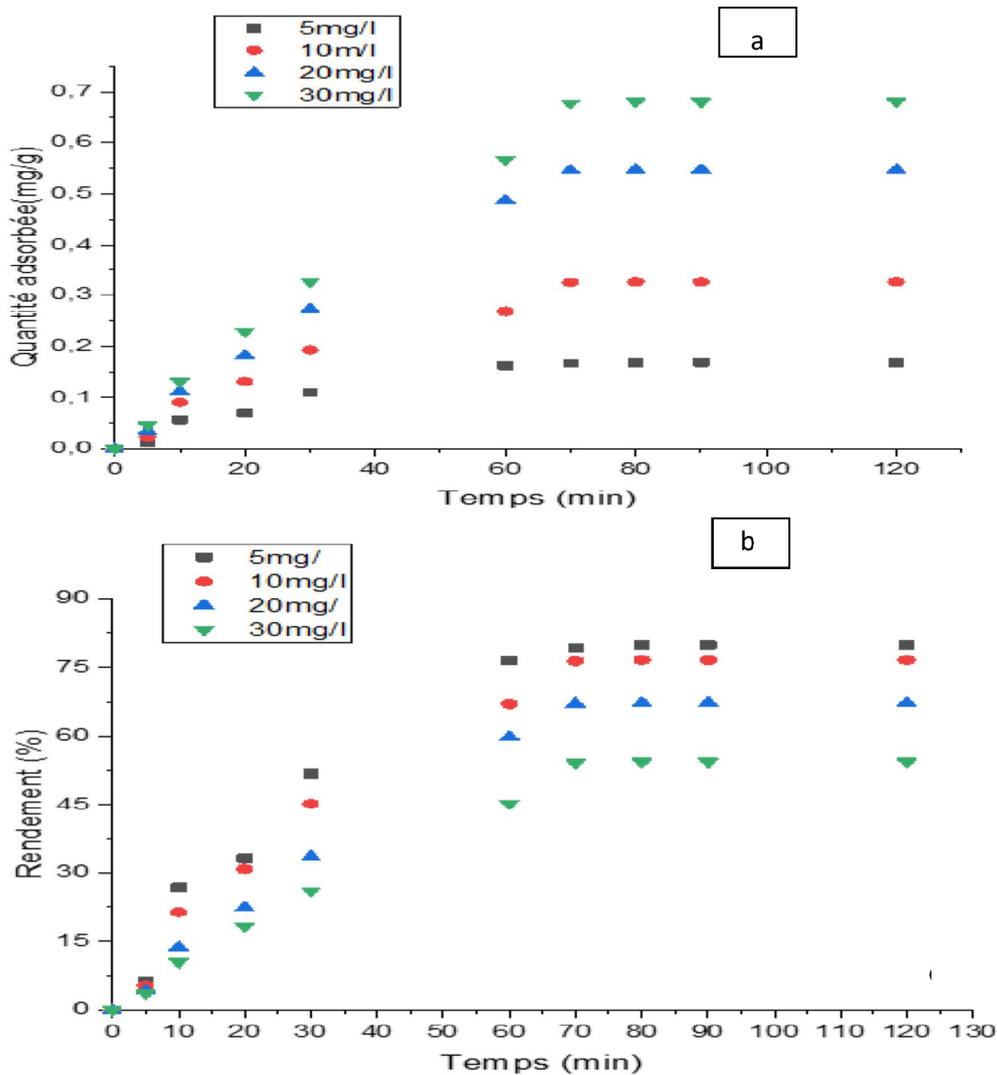


Figure III.6 : Variation de la quantité adsorbée (a) et du rendement (b) à différentes concentrations initiales de la rhodamine B par les noyaux de nêfles en fonction du temps.

Il ressort de ces résultats que la quantité adsorbée (mg/g) augmente avec l'augmentation des concentrations initiales de la rhodamine b avec les deux adsorbants. Le rendement d'élimination(%) diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale de la rhodamine b, cela est dû au ratio de la surface disponible entre les volumes des molécules du colorant essentiellement faible.

III.2.5. Influence de la température

La température est un paramètre très important dans un processus d'adsorption. Elle a une influence sur la capacité et le mécanisme d'adsorption et peut décrire le type d'interaction entre l'adsorbant et adsorbat [4].

La réduction peut être due à l'affaiblissement des liaisons physiques entre les molécules du colorant et les sites actifs de l'adsorbant et à l'augmentation de la solubilité des molécules

polluantes. Par ailleurs, ce phénomène a révélé que l'opération de la biosorption possède un caractère exothermique et physique. En outre, en adsorption physique, lorsque la température croît, l'énergie cinétique des molécules du colorant adsorbées augmente, leur permettant de surmonter la force électrostatique d'attraction. Des résultats similaires ont été enregistrés dans l'élimination de l'acide levulinique des solutions aqueuses par des nano-adsorbants à base d'argile [34].

L'étude est réalisée dans les conditions suivantes : température (5, 10, 25 et 35°C), une concentration de 5mg/l, un pH égal à 2, une masse d'adsorbant de 6g et les prélèvements ont été effectués après 2h d'agitation.

Les résultats des tests d'adsorption de la rhodamine B par les déchets de nêfle FN et NN obtenus à différentes températures sont regroupés dans les figures III.7 et III.8.

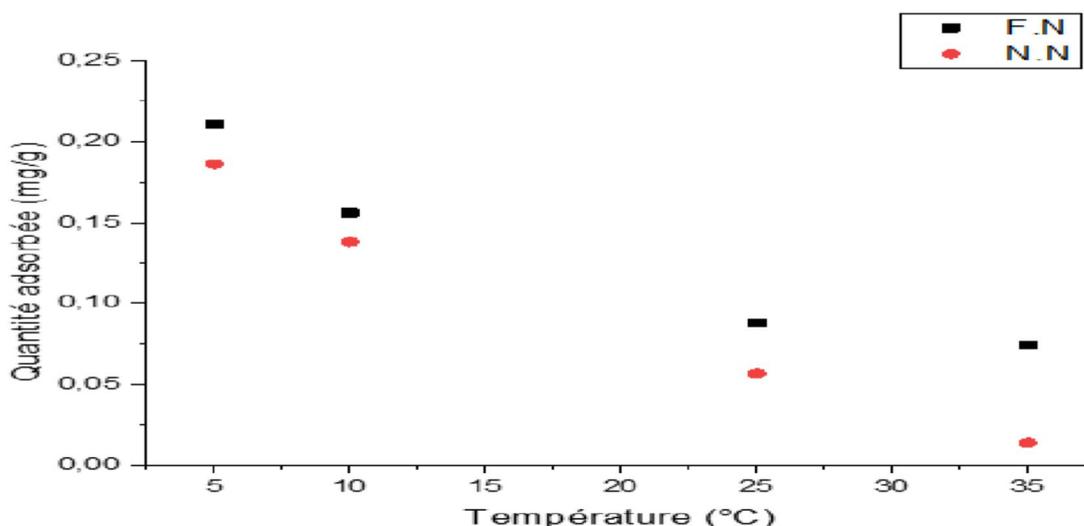


Figure III.7. Variation de la quantité adsorbée de la rhodamine B par les FN et NN en fonction de la température.

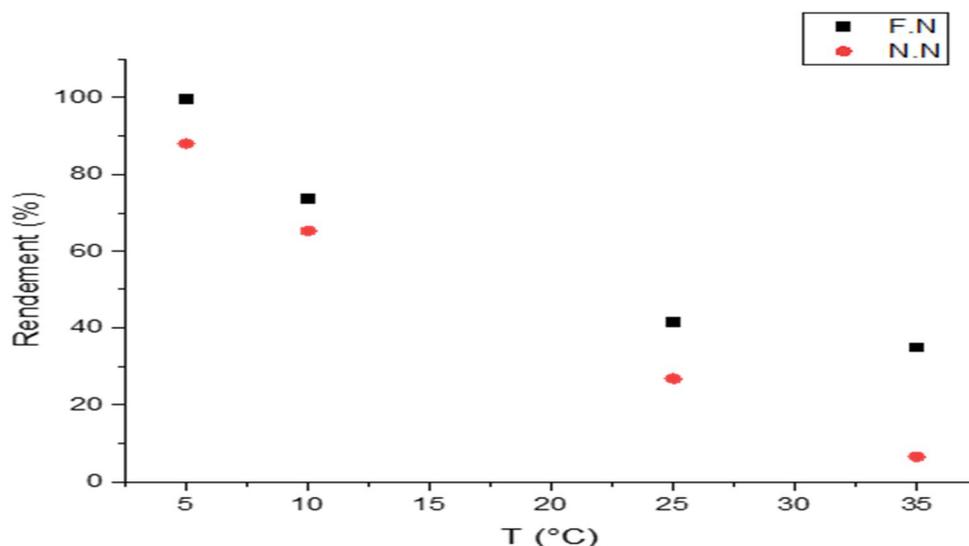


Figure III.8. Variation du rendement de la rhodamine B par les FN et NN en fonction de la température.

Il ressort de ces résultats que la quantité adsorbée et le rendement de l'élimination de la rhodamine B par les feuilles et les noyaux de nêfle diminuent avec l'augmentation de la température. Cette diminution peut être expliquée par : (1) l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les molécules du colorant RB et les sites actifs du biomatériau ainsi qu'entre les molécules adjacentes des phases adsorbées ; (2) la tension superficielle de l'adsorbant diminue avec l'augmentation de la température ce qui conduit à la diminution de la perméabilité des colorants réactifs dans les micropores.

La linéarisation du modèle de l'étude thermodynamique de l'adsorption de la rhodamine B par les FN et NN sont regroupés dans les figures III.9 et III.10.

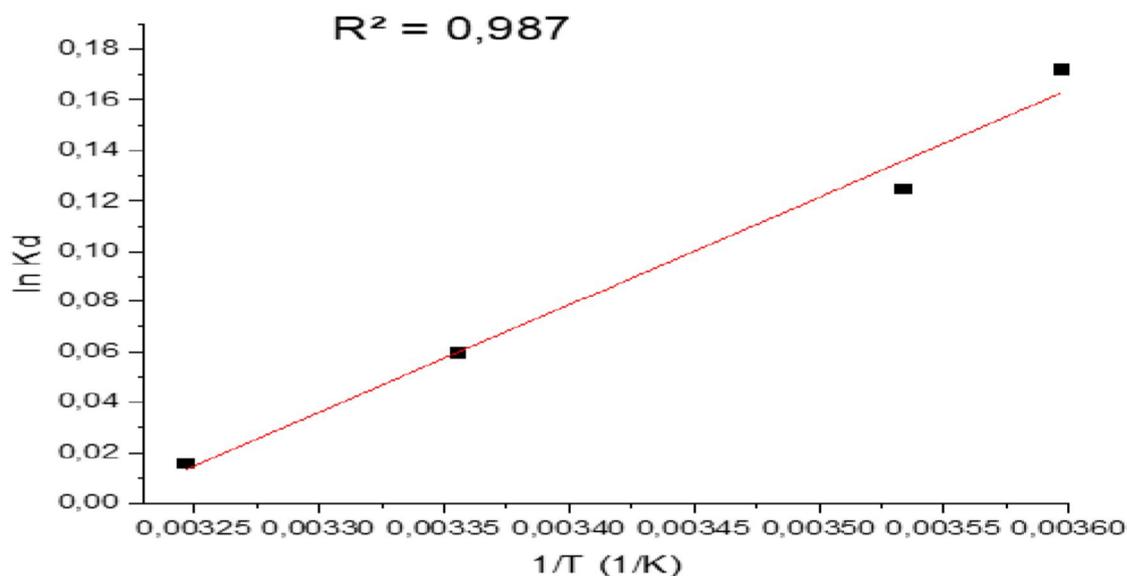


Figure III.9. Variation du paramètre $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les FN.

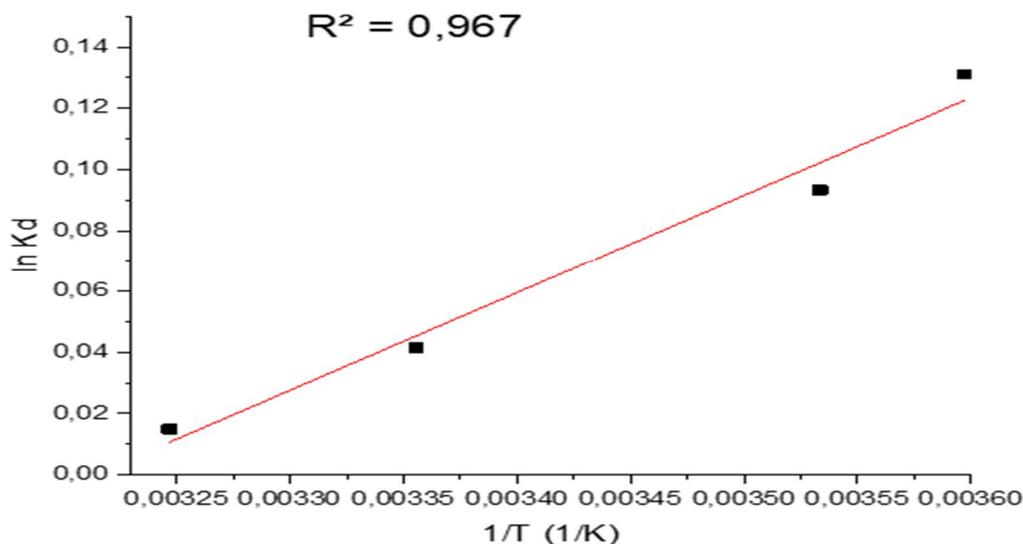


Figure III.10. Variation du paramètre $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les NN.

L'étude thermodynamique d'adsorption de la rhodamine B par les feuilles et noyaux de nêfle (figures 25 et 26) nous a permis de déduire les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. Les résultats obtenus pour les deux adsorbants FN et NN sont représentés dans les tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Rb par les feuilles de nêfle.

Température (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
278	36,31	-3,45	-0,14
283	37,02		
298	39,17		
308	40,60		

Tableau III.2. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Rb par les noyaux de nêfle.

Température (K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
278	60,73	-2,73	-0,22
283	61,87		
298	65,29		
308	67,57		

L'enthalpie négative (ΔH°) indique que l'adsorption de la rhodamine B est exothermique, tandis que l'entropie négative (ΔS°) suggère une diminution du désordre à l'interface biosorbant/solution. L'enthalpie libre ΔG° est positive et augmente avec l'augmentation de la température, indique une adsorption non-spontanée de la rhodamine B.

Généralement, la valeur de ΔG est de l'ordre de - 20-0 kJ mol⁻¹ impliquant une adsorption physique alors qu'une valeur dans l'intervalle - 400 à - 80 kJ/mol correspond à une adsorption chimique.

III.3. La modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'optimiser la conception d'un processus d'adsorption en vue de l'élimination des polluants dans les eaux usées, il est important d'établir la corrélation la plus appropriée pour la courbe d'équilibre.

Une description mathématique précise de la capacité d'adsorption à l'équilibre est indispensable pour la prédiction fiable des paramètres d'adsorption, ainsi que la comparaison quantitative du comportement d'adsorption pour différents système adsorbants ciblés.

III.3.1. Le modèle de Langmuir

Dans le modèle de Langmuir on distingue quatre linéarisations (Tran et al., 2016 ; Guo et al.,2019) représentées par les équations suivantes :

$$\text{Type 1 : } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$$

$$\text{Type 2 : } \frac{q_e}{C_e} = \frac{K_L}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \times C_e$$

$$\text{Type 3 : } q_e = -\frac{1}{K_L} \times \frac{q_e}{C_e} + q_{max}$$

$$\text{Type 4 : } \frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_{max}$$

Avec

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1})

q_{max} : Quantité maximale adsorbée par unité de masse (mg.g^{-1})

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

C_e : Concentration à l'équilibre en phase liquide (mg.L^{-1})

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé l'équation 2. Les résultats obtenus pour les deux adsorbants utilisés (FN et NN) sont rapportés dans les figures III.11 et III.12 respectivement.

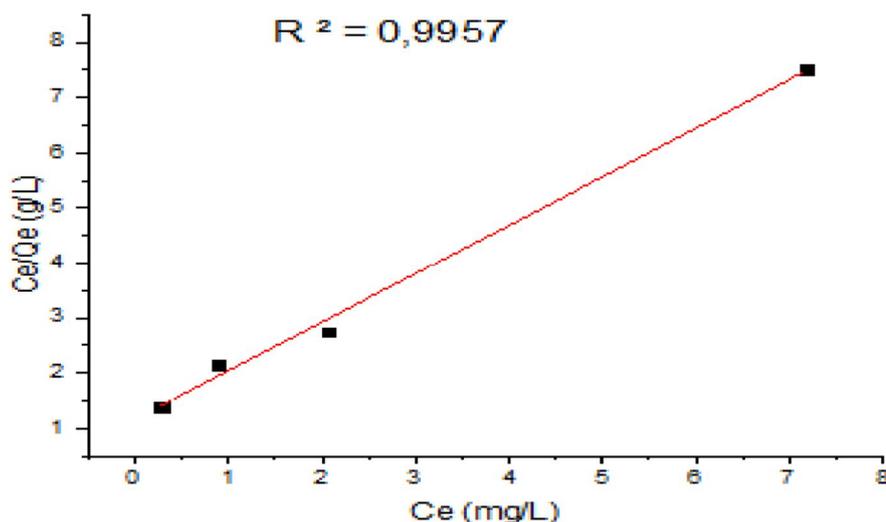


Figure III.11. Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorbant FN.

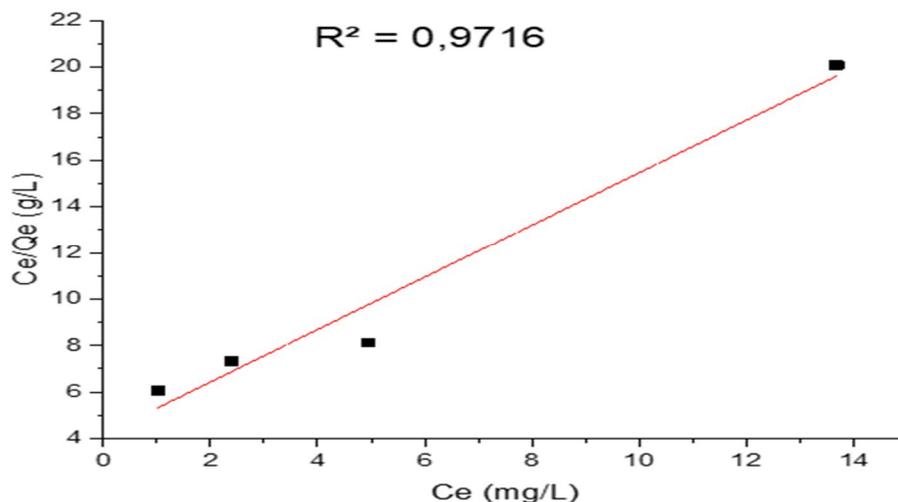


Figure III.12. Linéarisation de l'isotherme de Langmuir pour les NN.

III.3.2. Le modèle de Freundlich

La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée par l'équation :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

K_F : Coefficient de Freundlich.

$1/n$: Constante de mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

Les résultats obtenus pour les deux adsorbants utilisés FN et NN sont représentés dans les figures III.13 et III.14 respectivement.

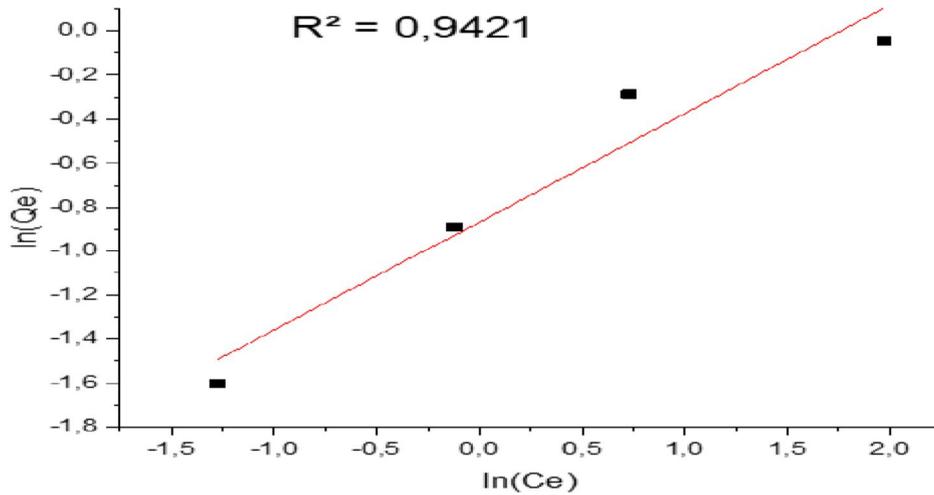


Figure III.13. Linéarisation de l'isotherme de Freundlich par les FN.

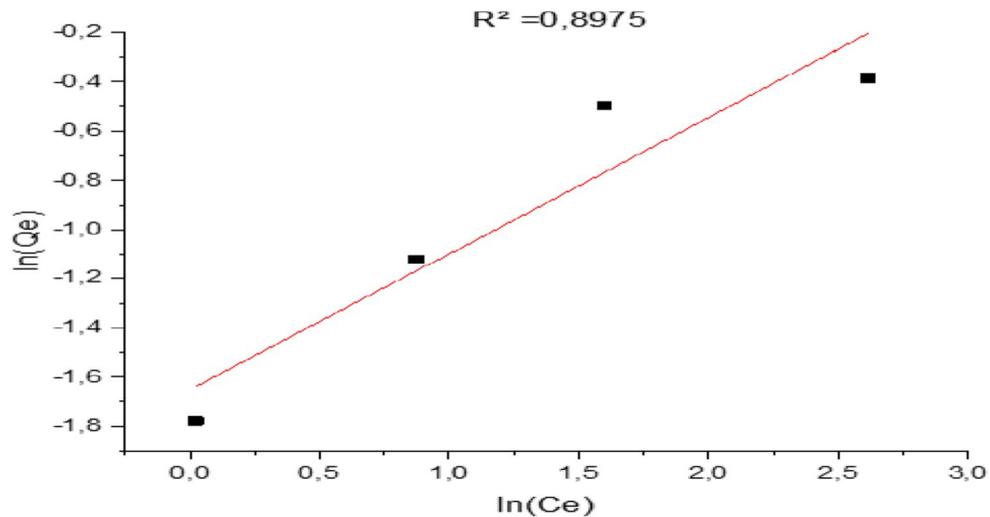


Figure III.14. Linéarisation de l'isotherme de Freundlich par les NN.

III.3.3. Le modèle de Temkin

La linéarisation de l'équation de Temkin a donnée l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{k}^{-1}$).

T : Température (K).

ΔQ : Chaleur d'adsorption

K_T : Coefficient de Temkin.

Les résultats obtenus pour les adsorbants FN et NN sont rapportés dans les figures III.15 et III.16 respectivement.

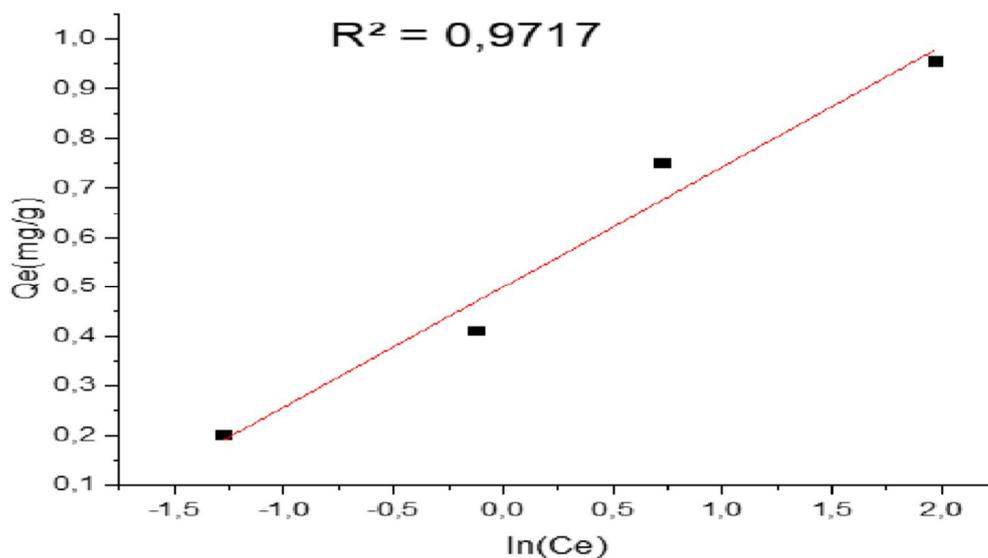


Figure III.15. Linéarisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorbant FN.

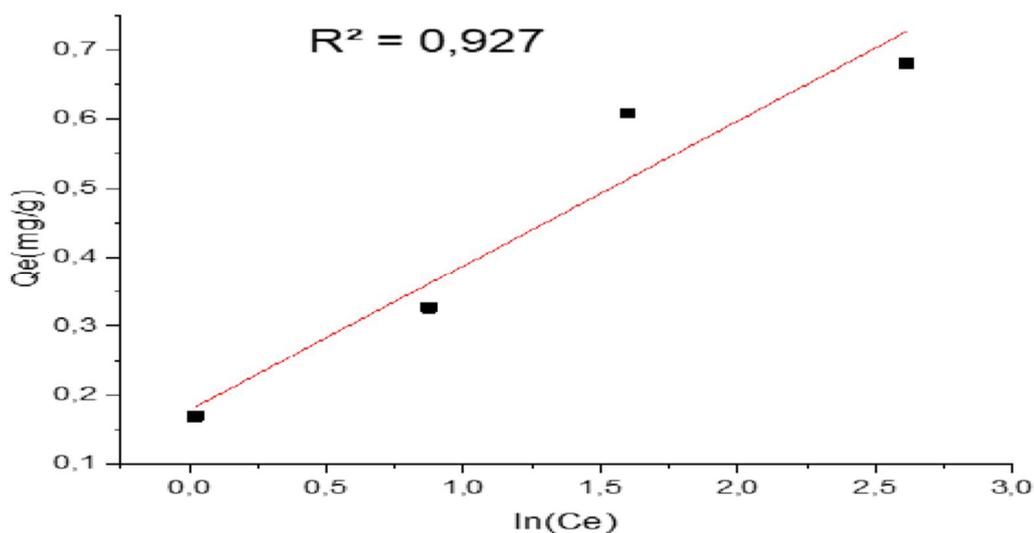


Figure III.16. Linéarisation de l'isotherme de Temkin pour l'adsorbant NN.

Les valeurs des paramètres caractéristiques de ces trois modèles obtenues pour les deux bioadsorbants utilisés sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètre des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin correspondant à l'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants F.N et N.N.

Modèle	Paramètres	Noyaux de nêfles.	Feuilles de nêfles.
Langmuir	Q_{\max}	0,88	1,13
	K_L	0,26	0,75
	R^2	0,97	0,99
Freundlich	$1/n_F$	1,00	0,52
	K_F	0,19	5,34
	R^2	0,89	0,94
Temkin	ΔQ	0,20	0,24
	K_T	0,84	2,06
	R^2	0,92	0,97

De ces résultats, on remarque que l'isotherme de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants feuilles et noyaux de nêfles par rapport aux isothermes de Freundlich et de Temkin.

III.4. La modélisation de la cinétique de l'adsorption

Afin de mettre en évidence le type ou l'ordre de la cinétique de rétention de la rhodamine B par les feuilles et les noyaux de nêfle, trois modèles ont été testés : le pseudo premier ordre de type 1 ; le pseudo second ordre de type 2 et le modèle de diffusion intra-particule. Ces modèles ont permis de déterminer certains paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

III.4.1. Le modèle cinétique pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre vérifie l'équation de type 1 suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Avec :

q_e , q_t : Quantité de soluté absorbée respectivement à l'équilibre et à l'instant t (mg .g⁻¹).

K : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre (min⁻¹).

t : Temps (min).

Les figures III.17 et III.18 illustrent le modèle de pseudo-premier ordre pour les deux adsorbants feuilles et noyaux de nêfle respectivement.

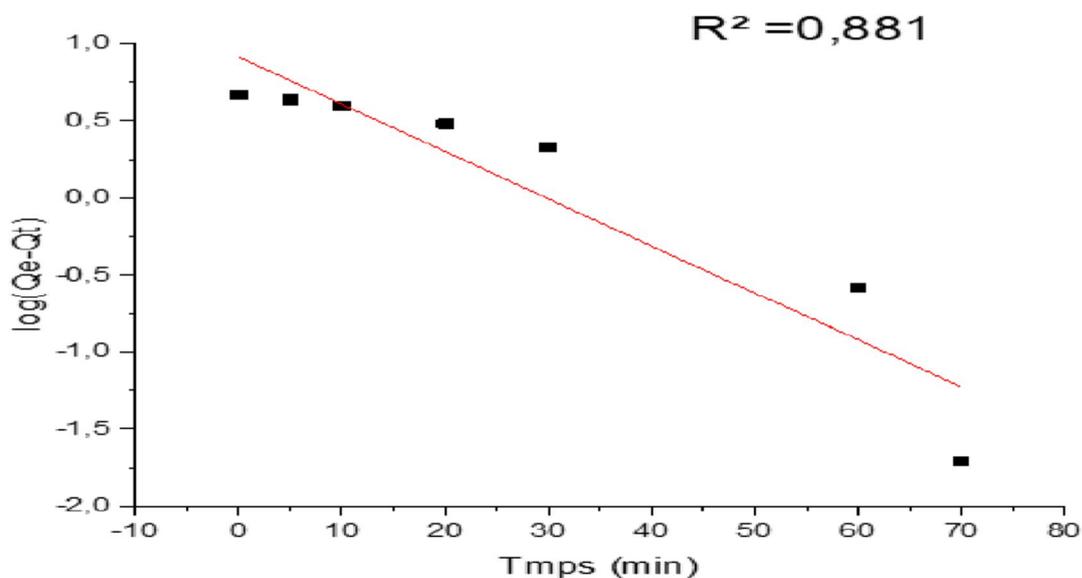


Figure III.17. Le modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorbant FN.

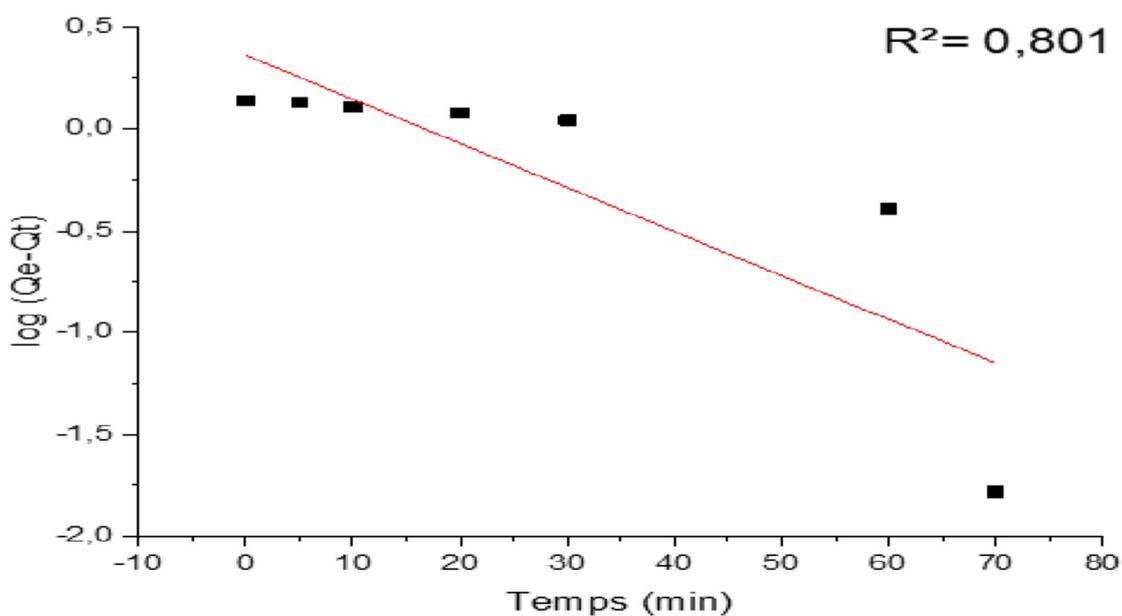


Figure III.18. Le modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorbant NN.

III.4.2. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre correspond au type 2 dont l'équation linéaire est :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2 t} + \frac{1}{q_e}$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo seconde-ordre (min-1).

Les figures III.19 et III.20 présentent le modèle de pseudo-second ordre pour les deux adsorbants FN et NN respectivement.

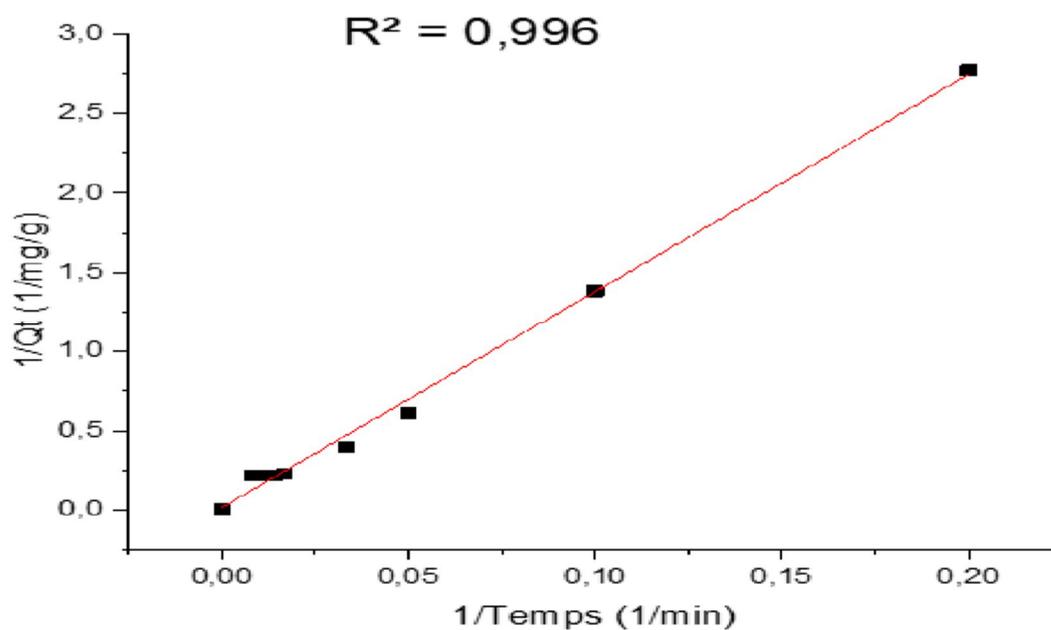


Figure III.19. Le modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorbant FN.

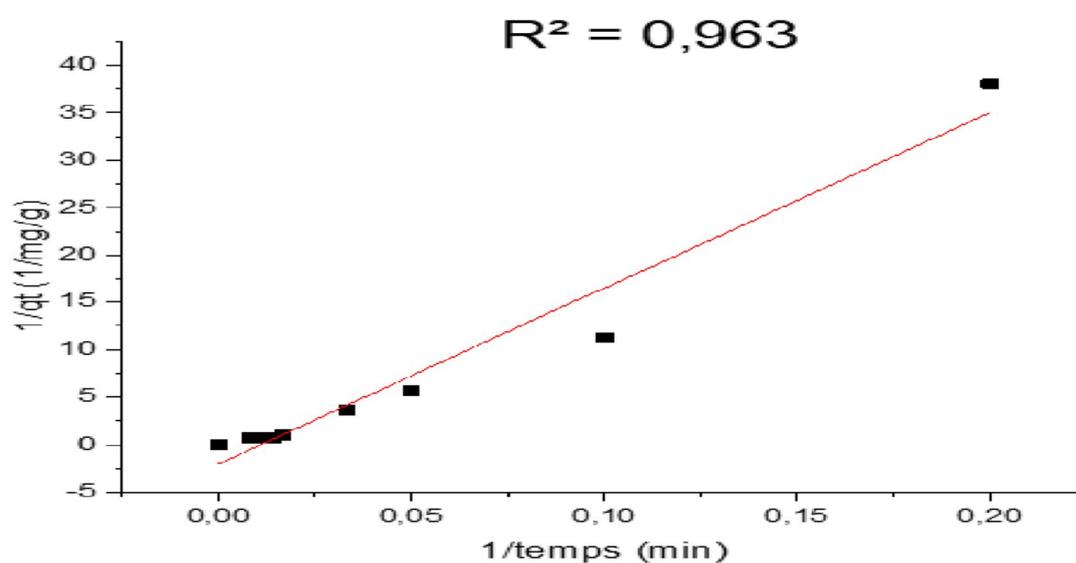


Figure III.20. Le modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorbant NN.

III.4.3. Le modèle de la diffusion intra-particulaire

L'équation de Weber et Morris a permis de déterminer les constantes k_d et C du modèle à partir du graphe q_t en fonction de t .

$$q_t = K_d t^{0,5} + C$$

Avec :

K_d : Constante de diffusion intra-particulaire. C :
Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Les figures III.21 et III.22 présentent le modèle de diffusion intra-particulaire des adsorbants FN et NN respectivement.

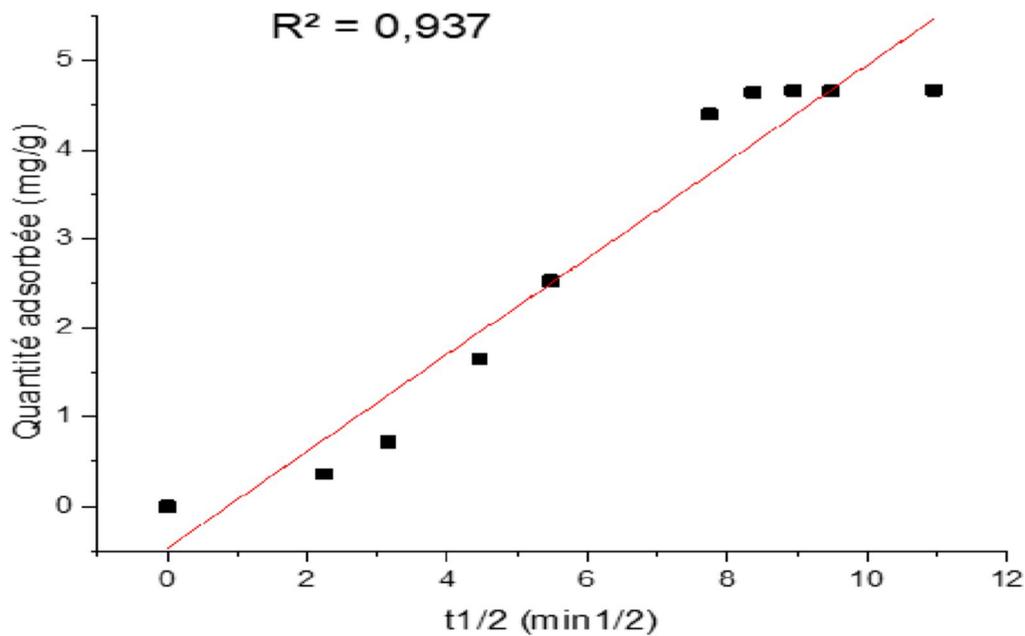


Figure III.21. Le modèle intra-particulaire pour l'adsorbant FN.

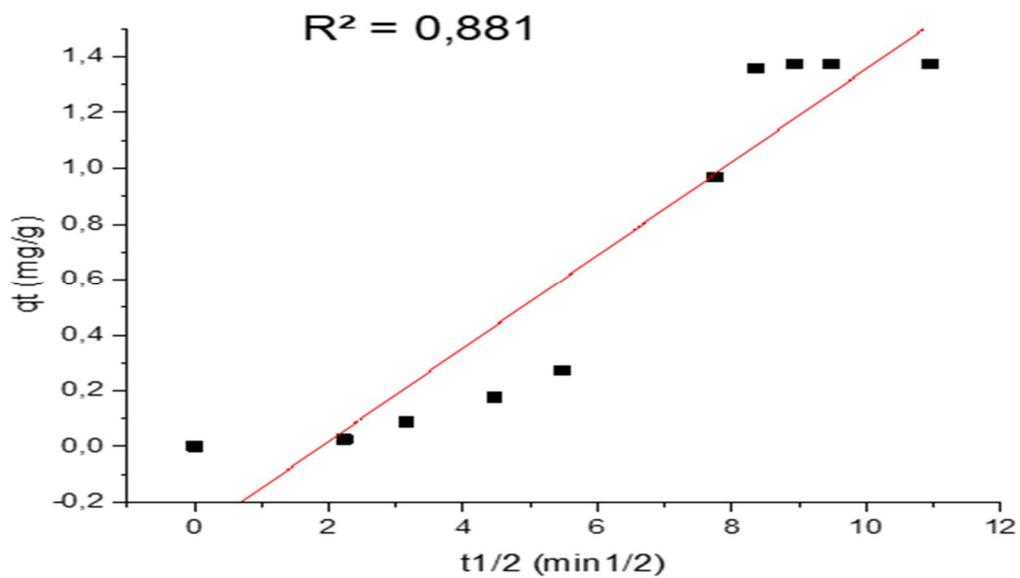


Figure III.22. Le modèle intra-particulaire pour l'adsorbant NN.

Les valeurs des paramètres caractéristiques de ces trois modèles cinétiques étudiés sont consignées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Paramètres cinétiques des trois modèles correspondant à l'adsorption de la rhodamine B par les adsorbants F.N et N.N.

Modèle	Paramètres	F.N	N.N
Pseudo-premier ordre Type 01	Q_{\max} (mg/g)	8,160	2,296
	K_1 (min ⁻¹)	0,070	0,049
	R^2	0,881	0,802
Pseudo-second ordre Type 2	Q_{\max} (mg/g)	0,555	0,4972
	K_2 (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,330	0,222
	R^2	0,996	0,963
Diffusion intraparticulaire.	K_d (mg/g/min ^{1/2})	5,270	1,173
	C_1 (mg/g)	2,381	1,185
	R^2	0,937	0,881

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'isotherme pseudo-second ordre de type 2 est le meilleur pour les deux adsorbants avec un coefficient de corrélation égal à 0,996 pour le FN et 0,963 pour le NN.

Conclusion générale

Notre travail a porté sur l'élimination du colorant « la rhodamine B » dans une solution d'eau distillé par deux bioadsorbants feuilles et noyaux de nèfles en utilisant la technique d'adsorption.

Ces deux bioadsorbants sont préalablement préparés par des opérations de lavage, de séchage, de concassage, de broyage et de tamisage, afin d'améliorer leurs propriétés texturales (porosité et surface spécifique) et d'obtenir de meilleurs rendements d'adsorption possibles.

La caractérisation de ces deux bioadsorbants par spectrométrie Infrarouge à transformée de fourier a révélé des résultats utiles sur les groupes fonctionnels, notamment les fonctions carboxyle, amine, alcool, méthyleect. Ces groupes ont l'opportunité de piégeage des effluents avec la formation des nouveaux pics. L'étude comparative de ces deux bioadsorbants a montré une bande attribuée à 1650 cm^{-1} plus intense dans le cas des feuilles que dans les noix.

Les tests d'adsorption du colorant « la rhodamine B » par les deux bioadsorbants feuilles et noyaux de nèfles ont révélé des rendements acceptables estimés à 94 et 83 respectivement. Cet écart est d'après les spectres IR, du probablement à l'espèce $\text{C}=\text{C}$ plus prononcée dans l'échantillon FN que dans celui NN.

L'étude de l'optimisation des principaux paramètres expérimentaux a montré que les meilleures performances du procédé d'adsorption du système rhodamine B/déchets de nèfles, ont été obtenues pour les conditions suivantes :

- l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 70 min du temps de contact adsorbat/adsorbant.
- la masse optimale des deux adsorbants (FN et NN) est de 0.5g dans 250ml de solution.
- le pH du milieu d'adsorption de ce système est égal à 2 pour l'adsorbant FN et 4 pour l'adsorbant NN.
- la concentration optimale de l'adsorbat « rhodamine B » est égale à 5mg/L.

Par ailleurs, le processus d'adsorption de la rhodamine B sur les deux adsorbants (FN et NN) est décrit par le modèle d'isotherme de Langmuir et la cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo-second ordre.

L'étude thermodynamique du système rhodamine B/déchets, à partir des paramètres ΔH , ΔS et ΔG , a montré que le processus est exothermique, et non spontané. La valeur négative de ΔS signifie un ordre entre les molécules de la rhodamine B sur la surface des bioadsorbants.

Les performances d'adsorption du système rhodamine B/déchets de nèfles peuvent être améliorées en faisant des opérations d'activation physique et chimique.

Références bibliographiques

- [1]. H.Mansour, et al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24(3) : p. 209-238, 2011.
- [2]. S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 629641,2013.
- [3]. M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 317 9-14, 2012.
- [4]. F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. Carbon 39 1103-1116, 2001.
- [5]. M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 780-784,2012.
- [6]. R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez, C. Moreno-castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous Mesoporous Mater. 92 64-70, 2006.
- [7]. A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy Role. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation : batch and column studies, Dyes Pigments, 76,282 289, 2008.
- [8]. A.-N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects. 180 209–221, 2001.
- [9]. G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. Chem. Eng. J. 189 148-159,2012.
- [10]. E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. Fuel. 87 3278–3285, 2008.
- [11]. A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chem. Eng. J. 174 117-125, 2011.
- [12]. F. RAMADE , Introduction à l'écotoxicologie Fondements et applications, lavoisier, mars 2007.

- [13]. V.Olivier AZONNAKPO, Euloge K. AGBOSSOU, Taofiki AMINOU., International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT).Vol. 21 No. 1 June 2020, pp. 212222.
- [14]. N. LEFKI, Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier, université Mouloud Mammeri, tizi-ouzou, Thèse de doctorat, 2017.
- [15].A. Assaad, Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux, Université de Lorraine, 2014, p p 42-43,2018.
- [16].F.Ramade , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110,2000.
- [17]. indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition Actes d'une réunion experts de l'OCDE, Zurich, Suisse, novembre 2001.
- [18]. Crini et Badot,2007.
- [19]. Les colorants, Encyclopédie, UNIVERSALIS ,2003
- [20]. K. Mehdjoubi, Belmimouni .M. « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [21]. J.MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [22]. H.Pekkuz ,Uzun I. Guzel F.2008.Bioresource Technology, 99(6) ,2009-2017.
- [23]. J.Levisalles ,Castro .B Caubère.P Josefowicz .M (1974) « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 232-235.
- [24]. J.Wang &Guo. Wang, Guo, X., Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, Chemosphere 2020.
- [25]. M. BOUKERZAZA, BOULHOUCHE.T.B, Ammar MENNOUR « décontamination des eaux usées par adsorption de la rhodamine B sur les déchets de thé » ,Laboratoire Pollution et Traitement des Eaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes,Université des Frères Mentouri, Constantine, Algérie,2017.
- [26]. J-M.Vanson, Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique, Thèse de Doctorat, l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres 2016. [27].Boparai et al. Boparai, H.K., Joseph, & O'Carroll, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of hazardous materials, 186 (1), 458-465. 10.1016/j.jhazmat.2010.11.029
- [28]. Arthur da Silva Vasconcelos de Almeida, Adsorption de 17 α -éthynylestradiol sur un nouveau nanocomposite à base d'oxyde de graphène, de chitosane magnétique et d'argile organique (GO/mCS/OC) : études de cinétique, d'équilibre, de thermodynamique et de sélectivité, Journal de l'ingénierie des procédés de l'eau,2020.

[29]. M.GRABI Hocine, Purification d'une eau usée industrielle par des matériaux naturels et valorisation de la boue résultante. Université Mouloud Mammeri tizi ousou. Thèse de doctorat, 2021.

[30] Luz., 2014 ; Sharma et coll., 2017 ; Silva et coll., 2017 ; Belhaine., 2017.

[31].D.LOURAGINI, élimination de cuivre en solution par la sciure de bois, école de technologie supérieure université du québec, thèse de doctorat septembre 2016.

[32]. F.Z. Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2015.

[33]. Zaheer et al. 2019 ; Wang et al, 2017. Kham et Coll ,2017 ; Tanzif et coll , 2018 ; Mir et Coll 2018.

Résumé

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or que, la pollution des eaux devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau constitue une menace pour la santé publique. A l'heure actuelle la demande croissante en biosorbants pour des procédés de protection de l'environnement est très importante, et suscite une nouvelle approche de la recherche non conventionnelle simple à mettre en œuvre et moins coûteuse.

Ce travail a pour objectif double : la contribution à l'élimination du colorant (rhodamine B) et de valoriser et utiliser les biosorbants issus des déchets végétaux sous leurs formes natives (feuilles et noyaux de nêfles.), sans aucune activation, ni modification chimique ou physique, pour le traitement des eaux usées chargées en polluants organiques, colorant cationique (rhodamine B) de l'industrie textile Algérienne.

La préparation des échantillons bioadsorbants (FN et NN) est réalisée par plusieurs étapes : récolte, lavage, séchage, concassage et broyage, tamisage.

Ces bioadsorbants, feuilles et noyaux de nêfles, ont été caractérisés par l'analyse spectrale : l'infra-rouge a transformé de Fourier.

Les différents paramètres en mode statique, tels que le temps du contact, la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, la concentration initiale de l'adsorbant, la température, et la description de la modélisation cinétique et l'isotherme de la biosorption ont été réalisés. L'effet thermodynamique a été également étudié.

Les résultats ont montré que le taux d'élimination du colorant (rhodamine B) par ces deux biosorbants est de 93 % pour les feuilles et 89% pour les noyaux de nêfles, avec :

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 70 min du temps de contact adsorbant/adsorbant, la masse optimale des deux adsorbants (FN et NN) est de 0.5g, le pH du processus d'adsorption de ce système est égal à 2 pour l'adsorbant FN et 4 pour l'adsorbant NN et la concentration optimale de l'adsorbant « rhodamine B » est égale à 5mg/L.

Le processus d'adsorption de la rhodamine B sur les deux adsorbants (FN et NN) est décrit par le modèle d'isotherme de Langmuir et la cinétique d'adsorption par le modèle de pseudo-second ordre.

L'étude thermodynamique du système rhodamine B/déchets, à partir des paramètres ΔH , ΔS et ΔG , a montré que le processus est exothermique, et non spontané. La valeur négative de ΔS signifie un ordre entre les molécules de la rhodamine B sur la surface des bioadsorbants.

abstract

Nowadays, water is considered a rare resource that must be protected. However, as water pollution becomes a universal scourge that leads to environmental degradation, the reduction in water quality constitutes a threat to public health.

At present, the growing demand for biosorbents for environmental protection processes is very important, and is giving rise to a new approach to unconventional research that is simple to implement and less expensive.

This work has a dual objective: to contribute to the elimination of the dye (rhodamine B) and to valorize and use biosorbents from plant waste in their native forms (leaves and medlar stones), without any activation or chemical modification. or physical, for the treatment of wastewater loaded with organic pollutants, cationic dye (rhodamine B) from the Algerian textile industry.

The preparation of the bioadsorbent samples (FN and NN) is carried out by several stages: harvesting, washing, drying, crushing and grinding, sieving.

These bioadsorbents, leaves and loquat cores, were characterized by spectral analysis: infrared Fourier transform.

The various parameters in static mode, such as the contact time, the mass of the adsorbent, the pH of the medium, the initial concentration of the adsorbate, the temperature, and the description of the kinetic modeling and the isotherm of the biosorption have been carried out. The thermodynamic effect was also studied.

The results showed that the rate of elimination of the dye (rhodamine B) by these two biosorbents is 93% for the leaves and 89% for the loquat stones, with:

The adsorption equilibrium is reached after 70 min of the adsorbate/adsorbent contact time, the optimum mass of the two adsorbents (FN and NN) is 6g, the pH of the adsorption process of this system is equal to 2 for the FN adsorbent and 4 for the NN adsorbent and the optimum concentration of the “rhodamine B” adsorbate is equal to 5 mg/L.

The adsorption process of rhodamine B on the two adsorbents (FN and NN) is described by the Langmuir isotherm model and the adsorption kinetics by the pseudo-second order model.

The thermodynamic study of the rhodamine B/waste system, based on the ΔH , ΔS and ΔG parameters, showed that the process is exothermic, and not spontaneous. The negative value of ΔS signifies an order between the rhodamine B molecules on the surface of the bioadsorbents.