



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mr SENOUCI BEREKSI Choukri

Sur le thème

Élaboration d'un matériau à base de caroube et son application dans le traitement des eaux usées

Soutenu publiquement le 5/juin/ 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------|------------|-----------------------|--------------|
| Mme Merghache Salima | Professeur | Université de Tlemcen | Présidente |
| Mme Bouzina-Saib Lila | MCB | Université de Tlemcen | Encadrante |
| Mme Belfilali Imane | MCA | Université de Tlemcen | Examinatrice |

Année Universitaire : 2022 _2023

Dédicaces

"Cette dédicace est un hommage sincère à toutes les personnes précieuses dans ma vie. Leur influence sur ma vie et leur soutien indéfectible ont été une source d'inspiration tout au long de ce parcours. Grâce à leur amour, leur encouragement et leur bienveillance, j'ai pu surmonter les défis et les obstacles qui se sont dressés sur mon chemin. Leur impact sur ma vie est incalculable et je leur suis éternellement reconnaissant. Cette dédicace est une modeste façon de leur témoigner mon respect, mon admiration et ma gratitude infinie.

À mon cher père "**Monsieur Benamar**", qui a été mon modèle et ma source d'inspiration tout au long de ma vie. Votre amour inconditionnel, vos conseils avisés et votre soutien indéfectible m'ont permis de surmonter les défis et les obstacles de la vie. Votre dévouement envers notre famille et votre travail acharné ont été une source de fierté et d'admiration pour moi.

À ma chère maman "**Madame Ferial**", je suis fier d'être ton enfant et je te dédie humblement ce travail en signe de gratitude pour tout ce que tu as apporté à ma vie. Je t'aime de tout mon cœur.

À mon cher frère "**Monsieur Riad Salih**", qui a été un ami fidèle et un confident tout au long de ma vie.

À mon cher oncle décédé "**Monsieur Moustapha**", il y a quelque chose de plus fort que la mort, c'est la présence des absents, dans la mémoire des vivants.

À ma chère amie "**Nabila Imane BENDIMERAD**", je suis reconnaissant pour chaque moment que nous avons partagé ensemble, fier et honoré de vous avoir comme amie.

À toutes les personnes qui ont souhaité atteindre cet objectif, et qui n'ont pas pu poursuivre leur carrière universitaire en raison des circonstances difficiles de la vie. À toute ma famille, mes collègues d'études, mes chers amis.

Remerciements

"Alhamdulillah pour nous avoir donné la force et la patience qui nous ont permis de mener à terme ce travail.

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement 'LCIE' de l'Université Abou Bakr BELKAID, dirigé par **M. Benguella Belkacem**, professeur à l'Université de Tlemcen.

S'il est coutume en de telles circonstances d'adresser des remerciements au-delà d'une simple tradition, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, **Mme Bouzina-Saib Lila** pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Nous remercions également **Mme Merghache Salima** et le membre du jury **Mme Belfilali Imane**, pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Je tiens également à remercier le technicien de laboratoire du LCIE, **M. Bouziani Mohamed**, l'un des braves hommes que j'ai rencontrés.

Enfin, je remercie nos familles, nos parents, nos frères et nos amis, qui ont joué un rôle essentiel dans la réalisation de ce travail."

Liste des abréviations

b_T : Constante liée à la Variation de chaleur d'adsorption.

C : Constante de modèle de diffusion intra particulaire.

C_{e_{ads}} : Concentration de l'adsorbat adsorbée en mg/L à l'équilibre.

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

H : Vitesse initiale d'adsorption en $mg.g^{-1}.min^{-1}$.

k₁ : Constante de vitesse du modèle du pseudo premier ordre (min^{-1}).

k₂ : Constante de vitesse du modèle du pseudo-second-ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

K_d : Constante cinétique de modèle de diffusion intra particulaire ($g.mg^{-1}.min^{-1/2}$).

K_{dis} : Constante de distribution d'adsorption (L / mg).

K_f : Constante de Freundlich lié à l'énergie de liaison (mg/g) (L/mg).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

K_T : Constante de Temkin (L/mg).

R.T : Rouge Télon.

V.M : Vert Malachite.

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

Q_{ads} : Quantité adsorbée au fil du temps.

Q_{e_{cal}} : Quantité adsorbée à l'équilibre, calculée par différents modèles.

Q_{e_{exp}} : Quantité adsorbée expérimentale (à l'équilibre).

Q_L : Quantité d'adsorption (maximale) d'une monocouche saturée (mg/g) (modèle de Langmuir).

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

N : Paramètre de Freundlich caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

R : Constante de gaz parfait ($R=8.314 J/mol K$).

λ : longueur d'onde (nm).

CA :Charbon actif

R_{ads} :Rendement d'adsorption (%).

t :Temps (min).

t^{1/2} : Demi-vie de la réaction (min).

T :Température (K).

R² :Coefficient de corrélation R²

ΔG° :Variation de l'enthalpie libre standard (KJ/mol).

ΔH° :Variation de l'enthalpie standard (KJ/mol).

ΔS° :Variation de l'entropie standard (J/K.mol).

Liste des figures

| Figure n° | Titre de la figure | Page |
|----------------------|--|-------------|
| I.1 | Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones. | 8 |
| I.2 | L'arbre de caroubier. | 18 |
| I.3 | Fleurs de caroubier (a), Feuilles de caroubier (b), Gousses de caroubier (c) , Fruits murs de caroubier(d). | 19 |
| II.1 | Schéma des étapes de préparation d'un charbon activé. | 24 |
| II.2 | Activation chimique et thermique (carbonisation) de la poudre de la caroube. | 24 |
| II.3 | Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption. | 29 |
| III.1 | Détermination du pH de point zéro charge | 31 |
| III.2 | Spectres FTIR de la caroube, charbon actif à base de caroube, charbon actif après adsorption du colorant Rouge Télon, charbon après adsorption du colorant Vert Malachite. | 32 |
| III.3 | Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre du charbon actif à base de caroube avant et après adsorption. | 35 |
| III.4 | Détermination de la longueur d'onde maximale du Rouge Télon. | 36 |
| III.5 | Détermination de la longueur d'onde maximale du Vert Malachite . | 36 |
| III.6 | Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Télon à 499nm. | 37 |
| III.7 | Courbe d'étalonnage du colorant vert malachite à 575.18 nm. | 37 |
| III.8 | Variation de la quantité adsorbée de R.T (A) et Vert Malachite (B) en fonction de la masse de l'adsorbant. | 39 |
| III.9 | Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation. | 41 |
| III.10 | Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH. | 42 |
| III.11 | Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. | 43 |

| | | |
|---------------|--|----|
| III.12 | Variation de la quantité adsorbée en fonction de la force ionique. | 44 |
| III.13 | Cinétique d'adsorption du Rouge Télon (A) et Vert Malachite (B) sur le charbon actif (quantité adsorbée). | 46 |
| III.14 | Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon selon le modèle du pseudo premier ordre. | 47 |
| III.15 | Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon selon le modèle de diffusion intra-particulaire. | 48 |
| III.16 | Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon selon le modèle de diffusion intra-particulaire. | 49 |
| III.17 | Isotherme d'adsorption du Rouge Télon sur le charbon actif. | 51 |
| III.18 | Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. | 52 |
| III.19 | Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich. | 52 |
| III.20 | Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin. | 53 |
| III.21 | Représentation du $\ln K_{dis}$ en fonction de $1/T$. | 55 |
| III.22 | Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite selon le modèle du premier ordre. | 56 |
| III.23 | Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite selon le modèle du pseudo second ordre. | 57 |
| III.24 | Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite selon le modèle de diffusion intra-particulaire. | 58 |
| III.25 | Isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur le charbon actif. | 59 |
| III.26 | Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. | 60 |
| III.27 | Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich. | 60 |
| III.28 | Isotherme d'adsorption selon le modèle Temkin. | 61 |
| III.29 | Représentation du $\ln K_{dis}$ en fonction de $1/T$. | 62 |

Liste des tableaux

| Tableau N° | Titre du tableau | Page |
|---------------|---|------|
| I.1 | Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante. | 9 |
| I.2 | Caractéristiques des processus d'adsorption physique et chimique. | 12 |
| II.1 | Appareillages et matériels utilisés. | 22 |
| II.2 | Caractéristiques du colorant Rouge Téton. | 27 |
| II.3 | Caractéristiques du colorant Vert Malachite . | 28 |
| III.1 | Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo premier ordre pour R.T. | 47 |
| III.2 | Paramètres obtenus à partir du modèle du second ordre pour R.T. | 48 |
| III.3 | Paramètres obtenus à partir du modèle de diffusion intra-particulaire ordre pour R.T. | 49 |
| III.4 | Paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du Rouge Téton. | 53 |
| III.5 | Paramètres thermodynamiques caractérisant l'adsorption du Rouge Téton. | 56 |
| III.6 | Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo premier ordre pour VM. . | 56 |
| III.7 | Paramètres obtenus à partir du modèle du second ordre pour V.M. | 57 |
| III.8 | Paramètres obtenus à partir du modèle de diffusion intra-particulaire pour V.M. | 58 |
| III.9 | Paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du Vert Malachite. | 61 |
| III.10 | Paramètres thermodynamiques caractérisant l'adsorption du Vert Malachite. | 62 |

Table de matière

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I :Synthèse bibliographique | |
| I. Introduction | 3 |
| II. La pollution | 3 |
| II.1 Pollution de l'eau | 4 |
| II.2 Classification de la pollution d'eau | 4 |
| II.2.1 Pollution d'origine domestique | 4 |
| II.2.2 Pollutions d'origine industrielle | 4 |
| II.2.3 Pollution d'origine agricole..... | 5 |
| I.3 Impact des rejets textiles sur l'environnement | 5 |
| I.3.1 Les dangers à court terme | 5 |
| I.3.2 Les dangers à long terme | 6 |
| I.4 Les colorants textiles sources de contamination de l'eau..... | 7 |
| I.4.1 Introduction | 7 |
| I.4.2 Les colorants synthétiques..... | 7 |
| I.4.3 Les colorants textiles: définitions et structures..... | 7 |
| I.4.4 Classification des colorants | 9 |
| I.4.4.1 Classification chimique | 9 |
| I.4.4.2 Classification tinctoriale | 9 |
| I.5 Traitement des eaux usées | 10 |
| I.5.1 Traitements chimiques..... | 10 |
| I.5.2 Traitements physiques | 10 |
| I.5.2.1 Filtration sur membrane..... | 10 |
| I.5.2.2 Adsorption sur charbon actif | 11 |
| I.6.2.2 Méthode physico-chimique de coagulation floculation..... | 11 |
| II. Phénomène d'adsorption | 11 |
| II.1 Définition | 11 |
| II.2 Les différents types d'adsorption | 11 |
| II.2.1 Adsorption Physique | 11 |
| II.2.2 Adsorption chimique | 12 |
| II.3 Description du mécanisme d'adsorption | 12 |
| II.4 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption..... | 13 |
| II.4.1 Concentration | 13 |

| | | |
|---------|---|----|
| II.4.2 | Température | 13 |
| II.4.3 | pH | 13 |
| II.4.4 | Masse de l'adsorbant..... | 13 |
| II.4.5 | L'adsorbat..... | 13 |
| II. 5 | Modélisation de la cinétique d'adsorption | 14 |
| II.5.1 | Modèle du pseudo-premier-ordre..... | 14 |
| II.5.2 | Modèle du pseudo-second-ordre | 14 |
| II.5.3 | Modèle de diffusion intra particulaire..... | 15 |
| II.6 | Modélisation de l'isotherme d'adsorption..... | 15 |
| II.6.1 | Modèle de Langmuir | 15 |
| II.6.2 | Modèle de Freundlich..... | 16 |
| II.6.3 | Modèle de Temkin | 16 |
| II.7 | Détermination des paramètres thermodynamiques | 17 |
| III. | Les adsorbants..... | 17 |
| III.1 | Introduction..... | 17 |
| III.2 | Les caroubiers | 18 |
| III.2.1 | La caroube..... | 18 |
| III.2.2 | Composition..... | 18 |
| III.2.3 | Utilisation..... | 19 |
| VI. | Conclusion du chapitre I..... | 20 |

Chapitre II: Matériels et méthodes

| | | |
|---------|--|----|
| II.1 | Introduction | 22 |
| II.2 | Appareils | 22 |
| II.3 | Préparation de l'adsorbant (fruits du caroubier) | 23 |
| II. 3.1 | Activation chimique | 23 |
| II.3.2 | Carbonisation | 23 |
| II .4 | Spectrophotométrie UV-visible | 25 |
| II .5 | Choix de l'adsorbant | 25 |
| II .5.1 | Le pH de Point de charge nulle | 25 |
| II.5.2 | Analyse par spectroscopie FT-IR..... | 26 |
| II .5.3 | Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)..... | 26 |
| II.6 | Préparation de la solution d'adsorbat | 27 |

Chapitre III: Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 31 |
| III.2 Caractérisation de l'adsorbant..... | 31 |
| III.2.1 Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC}) | 31 |
| III.2.2 Spectroscopie infra-rouge | 32 |
| II.2.3 Diffraction des rayons X | 34 |
| III.3 Caractérisation de l'adsorbat..... | 35 |
| III.3.1 Obtention de la courbe d'étalonnage | 35 |
| III.4 Effets des paramètres influençant l'adsorption..... | 38 |
| III.4.1 Effet de la masse d'adsorbant | 38 |
| III.4.2 Effet de la vitesse d'agitation..... | 40 |
| III.4.3 Effet du pH..... | 41 |
| III.4.4 Effet de la température..... | 42 |
| III.4.5 Effet de la force ionique..... | 44 |
| III.4.6 Effet du temps de contact..... | 45 |
| III.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon | 46 |
| III.6 Isotherme d'adsorption du Rouge Télon..... | 50 |
| III.7 Modélisations des isothermes d'adsorption du Rouge Télon | 51 |
| III.8 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rouge Télon..... | 54 |
| III.9 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite..... | 55 |
| III.10 Isotherme d'adsorption du Vert Malachite | 59 |
| III.11 Modélisations des isothermes d'adsorption du Vert Malachite | 59 |
| III.12 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert Malachite..... | 62 |
| Conclusion générale..... | 64 |
| Références bibliographiques | 67 |

Résumé

Introduction Générale

Introduction Générale

Ce mémoire est consacré à l'élaboration d'un charbon actif à base de caroube (*Ceratonia Siliqua*) et son application dans le traitement des eaux polluées. Il étudie plus particulièrement le phénomène d'adsorption. L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité du charbon actif dans la rétention vis-à-vis de l'élimination de deux colorants textiles le rouge télon et le vert malachite.

La pollution contribue de façon importante à la dégradation des ressources en eau potable. Les colorants synthétiques quant à eux posent plusieurs sérieux problèmes *environnementaux*. Une fois dissous dans l'eau, ils sont souvent difficiles à éliminer du fait de leurs structures moléculaires complexes qui les rendent stables et difficilement biodégradables. Ils peuvent constituer de ce fait des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Par sa simplicité de son utilisation, la technique d'adsorption est devenue une méthode analytique de choix.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres, avec une introduction et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les phénomènes de pollution et plus particulièrement sur la pollution de l'eau, son origine, ses conséquences, la cinétique de la réaction et pour finir une présentation sur l'origine de l'adsorbant

Le second chapitre présente les matériels et méthodes utilisées pour étudier le phénomène d'adsorption

Le troisième chapitre représente quant à lui les résultats obtenus sur l'effet des différents paramètres influençant l'adsorption.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I

I. Introduction

L'eau constitue un élément de base incontournable pour la vie humaine et les écosystèmes de la planète. Les activités anthropiques ont un impact sur l'eau. On estime que la pollution des eaux a déjà réduit d'un tiers les ressources aquifères utilisables. On distingue trois menaces majeures: la dégradation de la qualité de l'eau douce, la raréfaction des eaux douces et la perturbation des écosystèmes aquatiques.

Parmi les polluants majeurs qui induisent à des problèmes environnementaux les colorants synthétiques qui sont appliqués dans les domaines de notre vie quotidienne. Lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter à cause de leurs structures moléculaires complexes, qui les rendent difficilement biodégradables.

Il existe plusieurs méthodes pour traiter et décolorer des effluents pollués. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant.

II. La pollution

La pollution est une modification d'un écosystème se traduisant pas un changement de concentration des constituants chimiques naturels, elle résulte aussi de l'introduction de substances chimiques artificielles. C'est aussi toute perturbation du flux d'énergie, de l'intensité des rayonnements, ou encore toute altération d'une biocœnose naturelle provoquée par l'introduction d'espèces exotiques invasives[1]. L'environnement est menacé par les différents types de pollutions exercées par les activités humaines. Les compartiments affectés sont l'air, l'eau et les sols. A l'échelle planétaire, la pollution de l'environnement provoque des dégâts majeurs tels que le changement climatique, la menace faune et flore, certains polluants sont nocifs même à faible dose, ce qui peut aggraver l'état sanitaire de la population[2].

CHAPITRE I

II.1 Pollution de l'eau

L'eau est une ressource indispensable aux activités humaines, elle constitue également un lieu de vie privilégié. A cause du cycle de l'eau, les écosystèmes aquatiques tels que les eaux continentales ou océaniques sont susceptibles d'être contaminées par des pollutions accidentelles ou chroniques. En rejetant des effluents contaminés dans le milieu aquatique, les activités humaines, industrielles, agricoles ou urbaines polluent les eaux. Les agences environnementales, considèrent la pollution d'eau une préoccupation majeure, une contamination d'eau mène à des conséquences néfastes profonds sur la santé humaine et le développement durable[3]

II.2 Classification de la pollution d'eau

II.2.1 Pollution d'origine domestique

La pollution d'origine domestique attire davantage l'attention des scientifiques. En effet, notre vie quotidienne présente une source de contamination de l'eau via les eaux usées d'origine domestique. Ces eaux usées peuvent être de deux types:

- ✓ Les eaux usées provenant de l'utilisation quotidienne de l'eau (douche, cuisine, toilettes) contiennent des déchets organiques ou matière fécale.
- ✓ Les produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques, les analgésiques ou produits d'entretien ménagers tels que les détergents, eau de javel, sont chargés de polluants chimiques dangereux pour l'environnement, les résidus de ces produits viennent accroître les cours d'eau en substances chimiques[4, 5]. Ces polluants peuvent causés une pollution chimique et bactériologique de l'eau.

II.2.2 Pollutions d'origine industrielle

Elle est considérée comme la pollution la plus dangereuse. En effet, La pollution des eaux issues des rejets industriels est un problème consistant dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine[6]. Les rejets industriels provenant des usines sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc retrouver des pollutions aussi diverses que par exemple[7]:

- ✓ Les industries minières, qui libèrent des substances métalliques affectant les nappes d'eaux.

CHAPITRE I

- ✓ Les activités de l'agroalimentaire utilisent plusieurs produits chimiques responsables sur la formation des pluies acides par l'émission du SO₂.
- ✓ Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- ✓ Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).

II.2.3 Pollution d'origine agricole

Elle est principalement due à l'utilisation non contrôlable d'engrais azotés et les pesticides, ce qui cause une grave pollution des eaux souterraines. Selon la banque mondiale, la consommation d'engrais et pesticides a été multipliée par 12 au cours des 10 années entre 2006 à 2016, principalement en raison d'utilisation des engrais dans les pays en développement[8]

I.3 Impact des rejets textiles sur l'environnement

L'industrie textile considérée comme l'un des plus anciennes activités de la civilisation humaine. Le tissu présente le deuxième besoin humain important après la nourriture. Les déchets textiles sont rejetés sur des sols libres ou sur les plans d'eau, ce qui cause une dégradation des sols et des eaux. Les effluents des textiles contiennent des colorants, des métaux lourds, des substances inorganiques, des tensioactifs, des polluants organiques, de l'huile et aussi de la graisse[9]. La faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ceci constitue une source de pollution de l'environnement[10].

I.3.1 Les dangers à court terme

Il est indispensable de traiter les effluents textiles car ils présentent des dangers à court terme[11]:

- **Eutrophisation:** Sous l'effet des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en grande quantité peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.
- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

CHAPITRE I

- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Ils ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.3.2 Les dangers à long terme

Les colorants synthétiques sont très résistants à la biodégradation. Et peuvent s'accumuler dans l'organisme vivant[11].

- **La persistance:** est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
 - ✓ Les composés insaturés et les alcanes sont moins persistants que les saturés
 - ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre des substituants
 - ✓ Les substituants halogènes augmentent davantage la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation:** Dans le cas où un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette dernière s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Mutagenicité / Carcinogénicité:** les colorants diazo et cationiques sont connus par leurs toxicités. Or, le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

CHAPITRE I

I.4 Les colorants textiles sources de contamination de l'eau

I.4.1 Introduction

Les colorants textiles représentent une base de la chimie moderne. Ils sont appliqués dans plusieurs domaines tels que la teinture des tissus, des papiers . Ils servent aussi à la préparation des peintures, l'encre etc. L'utilisation non géré de ses colorants engendre une pollution dangereuse pour la population. Ces colorants représentent un groupe important de composés chimiques. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800000 tonne/an. Une partie d'eux environ 140000 tonne/an, sont rejetés au cours de la coloration des tissus[12].

I.4.2 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques ont progressivement remplacé les colorants naturels. Depuis le XIXe siècle, des chercheurs ont réussi à synthétiser différentes familles de colorants imités au colorants naturels.

Le premier colorant synthétique est la mauvéine découverte par le scientifique William Henry Perkin en 1856[12]. Elle a été obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible.

I.4.3 Les colorants textiles: définitions et structures

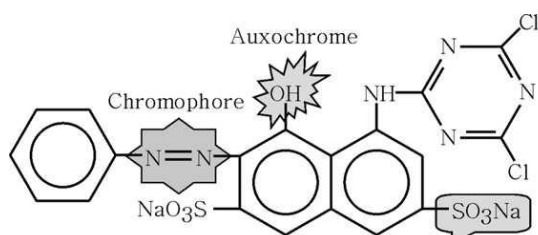
Un colorant doit posséder la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante étant le chromogène (Figure I.1)[12].

CHAPITRE I

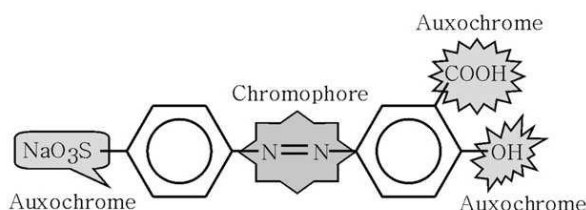
Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (responsable sur la couleur), auxochromes (permettent sa fixation), et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.).

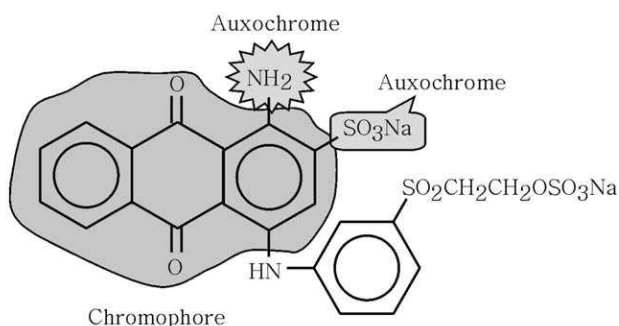
La figure I.1 donne les principaux groupes chromophores et auxochromes utilisés en teinture et classés par intensité croissante[13].



Colorant azoïque: Rouge réactif 2



Colorant azoïque : jaune mordant 10



Colorant anthraquinone: Bleu de réactif

Figure I.1: Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

CHAPITRE I

I.4.4 Classification des colorants

La nomenclature utilisée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Certains auteurs les regroupent selon leur constitution chimique, en tenant en compte la nature des chromophores qui les composent: groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine. D'autres les classent selon les applications technologiques colorants cationiques ou anioniques[14].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante[12].

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

I.4.4.1 Classification chimique

La classification chimique des colorants dépend de la nature du groupe chromophore (tableau I.1). Elle se divise en plusieurs catégories :anthraquinoniques, indigoïdes, xanthènes, phtalocyanines et nitrés et nitrosés.

I.4.4.2 Classification tinctoriale

Le Classement s'effectue selon le domaine d'application. Le teinturier est informé sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[15].Acides ou anioniques, basiques ou cationiques, cuves, directs, mordants, réactifs.

CHAPITRE I

I.5 Traitement des eaux usées

Les eaux usées et les eaux prélevées dans le milieu naturel ne sont pas directement potables. Elles contiennent du sable, des fragments organiques ou minéraux, des substances colorantes dissoutes. Pour rendre l'eau potable, des traitements physico-chimiques et biologiques sont indispensables, bien qu'ils puissent varier selon la source et la qualité de l'eau, les substances contenues dans l'eau sont éliminées par des étapes successives jusqu'aux micro-organismes, tels que virus et bactéries[16].

I.5.1 Traitements chimiques

Ils sont principalement utilisés pour éliminer par insolubilisation les composés minéraux gênants l'utilisation de l'eau, notamment : la dureté (Ca^{2+} et Mg^{2+}), le traitement chimique comprend la précipitation d'hydroxyde et la précipitation de sulfure, l'élimination des métaux lourds tels que (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb) [17].

I.5.2 Traitements physiques

Les traitements physiques les plus utilisés sont le dégrillage et le tamisage. C'est le passage des eaux troubles à travers des grilles et des tamis pour éliminer les grands fragments. Des traitements physico-chimiques de clarification tels la coagulation-floculation, la décantation, la filtration et l'adsorption sont aussi employés[18].

I.5.2.1 Filtration sur membrane

La filtration membranaire a été mise en évidence comme une meilleure méthode pour le traitement des eaux usées. C'est une méthode de séparation physique. La membrane est un matériel constitué de trous microscopiques nommés les pores pouvant empêcher certains contaminants, en fonction de leurs tailles de la traverser. Elles sont classées selon la taille des pores des plus larges aux plus petites : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF)[19].

CHAPITRE I

I.5.2.2 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est l'un des principaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux. Obtenu par des matières organiques calcinées, puis activées. Le charbon actif se trouve sous forme de poudre avec des pores de grande surface spécifique qui présente un grand pouvoir adsorbant[20].

I.6.2.2 Méthode physico-chimique de coagulation floculation

La technique de coagulation permet d'éliminer des particules en suspensions, des colloïdes par déstabilisation selon la neutralisation de la charge de ces particules. La floculation a pour but de regrouper les particules présentes en suspension dans l'eau sous forme de floes[20].

II. Phénomène d'adsorption

II.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, un procédé physico-chimique interfacial qui induit à l'agrégation des molécules de soluté aux interfaces solide-liquide ou solide-gaz. L'adsorption peut être physique ou chimique. Le sable, les argiles et les charbons sont les adsorbants les plus utilisés depuis l'antiquité[21].

II.2 Les différents types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption la physisorption et la chimisorption.

II.2.1 Adsorption Physique

L'adsorption physique est un processus réversible, qui met en jeu des forces intermoléculaires de type Van Der Waals et ou liaison hydrogène entre l'adsorbant et l'adsorbat. La physisorption est caractérisée par la grande vitesse d'équilibre entre la phase d'adsorbat et la phase solide adsorbante, ainsi que par l'abaissement des chaleurs d'adsorption lors de la condensation des molécules (inférieur à 20 Kcal/mole) favorise l'adsorption physique[22, 23].

CHAPITRE I

II.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte des interactions chimiques traduites par un transfert d'électrons entre l'adsorbant et le fluide, ce qui mène à la formation d'une espèce chimique sur la surface de l'adsorbant. Elle est caractérisée par sa spécificité, sa chaleur dégagée est élevée (enthalpie de transformation élevée), sa cinétique est très lente, une grande énergie d'activation est très nécessaire. Elle est gérée par la formation de nouveau produit à la surface du contact, seules les molécules de la première couche rentrent dans ce phénomène complexe (adsorption sur monocouche)[24]. Le tableau I.2 présente la comparaison entre les processus de physisorption et de chimisorption.

II.3 Description du mécanisme d'adsorption

Il s'agit du transfert d'un liquide ou un gaz vers la surface du solide[18], ce processus passe par plusieurs étapes:

1^{ère} étape : transfert des particules de l'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant (migration et diffusion externe).

2^{ème} étape : diffusion des molécules du fluide, de la surface externe vers la surface interne des grains de l'adsorbant (diffusion interne).

3^{ème} étape : fixation de l'adsorbat sur la surface interne; sous l'influence de différences locales gradient de concentration, et transfert de matière vers les sites actifs du solide poreux.

4^{ème} étape : une fois fixée, une réaction d'adsorption est réalisée

Tableau I.2: Caractéristiques des processus d'adsorption physique et chimique.

| Le processus | L'adsorption physique | L'adsorption chimique |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Nature de liaison | Physique (Van Der Waals) | Chimique (covalente/ionique) |
| Température | Basse | Importante |
| Cinétique | Très rapide-réversible | Lente-irréversible |
| L'énergie d'activation | Non nécessaire | Importante |
| Individualité des molécules | Conservée | Non conservée détruite |

CHAPITRE I

II.4 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption les plus importants sont[25]:

II.4.1 Concentration

On observe en général que pour de faibles concentrations de produit a dissous, que le taux d'adsorption en fonction de concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées on distingue fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

II.4.2 Température

L'adsorption chimique un phénomène endothermique par contre l'adsorption physique s'effectue à des basses températures. Donc il est indispensable de fixer initialement température.

II.4.3 pH

Le pH influe sur la structure du matériau adsorbant et sur les substances adsorbées, aussi sur le mécanisme d'adsorption. En effet, la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu crée de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

II.4.4 Masse de l'adsorbant

La capacité à fournir une masse plus faible et suffisante d'un adsorbant pour l'élimination d'un polluant par adsorption est une étape considérable pour le phénomène d'adsorption. En effet, du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé.

II.4.5 L'adsorbat

Il est indispensable de connaître les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire représente un paramètre

CHAPITRE I

important qui influe sur la rétention des adsorbats. Plus sa structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

II. 5 Modélisation de la cinétique d'adsorption

En effet pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption il faut étudier la cinétique qui dépend de la vitesse de diffusion des particules du soluté dans l'adsorbant. Les modèles cinétiques les plus cités concernant l'adsorption sont :

II.5.1 Modèle du pseudo-premier-ordre

Dans ce modèle la vitesse de l'adsorption à instant t est relative à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant. L'adsorption est considérée comme une réaction réversible[26]. Le pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation de Lagergreen:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

Q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), Q_t est la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g), k_1 : la constante de vitesse (min^{-1}). L'intégration et l'application des conditions aux limites (à $t = 0$, $Q_t=0$ et à $t = t_e$, $Q_t=Q_e$), nous ont permis d'obtenir l'équation suivante:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{I.2})$$

II.5.2 Modèle du pseudo-second-ordre

Le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites moins réactifs [27] . Le pseudo-second ordre est exprimé par l'équation suivante:

CHAPITRE I

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Avec K_2 représente la constante de vitesse de modèle du pseudo-second-ordre son unité est ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). Après intégration, on applique les conditions aux limites ($t = 0, Q_t=0$ et à $t = t_e, Q_t=Q_e$), on obtient l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2}{1 + K_2 Q_e t} \quad (\text{I.4})$$

Pour une forme linéaire simplifiée l'équation (I.4) s'exprime comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{H} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.5})$$

Avec $H=K_2Q_e^2$ la vitesse initiale d'adsorption son unité est en ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)

II.5.3 Modèle de diffusion intra particulaire

Le processus d'adsorption d'une solution aqueuse sur un solide poreux comporte plusieurs étapes. La diffusion intra particulaire est l'étape finale du phénomène d'adsorption. Le mécanisme d'adsorption est exprimé par l'équation suivante[28]:

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{I.6})$$

Où K_d représente la constante cinétique de modèle de diffusion intra particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$), C , une constante

II.6 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

II.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est avantageux pour l'adsorption d'un liquide à la surface du matériau solide. Il repose sur les suppositions suivantes: la surface du matériau présente plusieurs sites d'adsorption donc une seule couche de molécules est adsorbée, la surface d'adsorption est homogène selon une vue énergétique, aucune interaction entre molécules adsorbées aura lieu Il est décrit par l'expression suivante[28]:

$$Q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.7})$$

CHAPITRE I

Avec :

Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), Q_L : est la quantité d'adsorption maximale d'une monocouche saturée (mg/g), C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l), La forme linéaire de l'équation (I.7) est la suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{1}{Q_L} C_e \quad (\text{I.8})$$

II.6.2 Modèle de Freundlich

Représente le premier modèle d'adsorption sur des surfaces hétérogènes et en multicouche[29]. Ce modèle expérimental lie la distribution des sites actifs avec la chaleur du processus de manière exponentielle. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante:

$$Q_e = K_F C_e^N \quad (\text{I.9})$$

Avec, Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), K_F : la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison (mg/g)(L/mg)^N, C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L), N : paramètre de Freundlich caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant. À partir du tracé linéaire de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, les constantes de Freundlich peuvent être définies :

$$\ln Q_e = \ln K_F + N \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

II.6.3 Modèle de Temkin

Temkin considère qu'à cause des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide[30]. Ce modèle est décrit par l'expression suivante:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (K_t C_e) \quad (\text{I.11})$$

Où Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), K_t : la constante de Temkin (L/mg), b_T : la constante liée à la variation de la chaleur d'adsorption, C_e : la concentration à

CHAPITRE I

l'équilibre (mg/L), R , T sont respectivement constante de gaz parfait (J/mol K) et la température (K).

II.7 Détermination des paramètres thermodynamiques

La température influe sur le phénomène d'adsorption. Ceci nous permet de déterminer les différentes fonctions thermodynamiques telle que, la variation de l'enthalpie standard ΔH° , de l'entropie standard ΔS° et de l'enthalpie libre standard ΔG° . Ces fonctions sont liées entre elles par les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{dis} \quad (\text{I.12})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.13})$$

$$\ln K_{dis} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \quad (\text{I.14})$$

R , Constante de gaz universelle, ($R=8.314$ J/mol K) et T la température (K), K_{dis} : constante de distribution d'adsorption (L/mg), avec $K_{dis}=C_{eads}/C_e$, C_{eads} et C_e sont respectivement la concentration de l'adsorbat adsorbée par unité de poids (mg/L) à l'équilibre, et la concentration de la solution à l'équilibre.

III. Les adsorbants

III.1 Introduction

C'est des solides avec des micropores présentant des surfaces spécifiques importantes (surface par unité de masse) de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et jusqu'à ou plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. les adsorbants se caractérisent par leurs propriétés physiques et chimiques tel que la forme, la surface spécifique, le volume des pores, l'affinité polaire (hydrophile/hydrophobe), teneur en eau, solubilité et aussi les propriétés catalytiques [31].

CHAPITRE I

III.2 Les caroubiers

Ceratonia Siliqua L., de la famille des Caesalpiniacée connu par le caroubier, c'est un petit arbre avec des feuilles de croissance lente (figure I.2). On le trouve en climat méditerranéen. Il arrive à une taille de 15 à 17 mètres, sa durée de vie entre 200 à 500 ans. Porte des fruits appelés caroube [31].



Figure I.2: L'arbre de caroubier.

III.2.1 La caroube

La caroube est considérée comme un fruit, présentée sous forme d'une gousse arrive à 30 centimètres. La partie qui peut servir d'aliment à l'être humain est la graine, brune et ovale dont on tire la farine et la gomme [31]

III.2.2 Composition

La gousse du caroubier est constituée principalement par la pulpe 90% du poids total et les graines 10%. Le fruit de caroube est riche en hydrates de carbone, en fibres. Elle contient un faible pourcentage de protéines et en lipides, la teneur de la caroube en minéraux (potassium, magnésium, calcium, phosphore, silice, fer) est importante[31].

CHAPITRE I

III.2.3 Utilisation

La caroube a été utilisée en médecine traditionnelle dans de nombreux pays, Ses fruits, sous forme de gousses, ont été reconnus comme une source de composés bioactifs ayant des effets coadjuvants dans plusieurs troubles. Cependant, les gousses de caroube sont principalement utilisées pour l'alimentation (la poudre de caroube s'utilise en cuisine exactement comme le cacao crue, diluée ou chauffée). Actuellement l'application de la caroube comme un bio adsorbant peu coûteux à l'échelle réelle est en train d'émerger[32].



Figure I.3 : Fleurs de caroubier (a), Feuilles de caroubier (b), Gousses de caroubier (c) , Fruits murs de caroubier(d).

CHAPITRE I

VI. Conclusion du chapitre I

Au cours de ce chapitre, nous avons donné un aperçu général sur la pollution de l'eau ses causes et conséquences néfastes sur la santé humaine. La teinture des textiles est reconnue pour générer beaucoup de déchets organiques, saturés en colorants et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique.

En effet, les colorants sont les polluants les plus dangereux, très stables ayant une structure complexe et donc difficilement éliminables. La dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont des objectifs importants. Pour y parvenir, des traitements doivent être développées, permettant ainsi de préserver l'environnement. Pour cette raison, de nombreux efforts des chercheurs ont été réalisés pour trouver une méthode simple, rapide et efficace pour lutter contre ce phénomène. La bio-adsorption est une technique de décontamination prometteuse, vu que l'adsorbant employé est naturel, abondant et peu onéreux.

Le but de ce travail est de synthétiser un adsorbant à base de caroube pour des fins environnementales (l'adsorption des colorants). Pour cela une étude d'adsorption, de la cinétique, de la thermodynamique ainsi que des isothermes d'adsorptions seront réalisées en tenant compte de l'influence de certains paramètres sur le processus étudié.

Chapitre II

Matériels et méthodes

CHAPITRE II

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à citer les techniques analytiques utilisées ainsi que les matériaux employés dans leurs applications. Nous décrivons la méthodologie pour la préparation d'échantillon de charbon actif issu de notre matériau, le fruit du caroubier. Nous détaillons également un protocole pour les essais d'adsorption des deux colorants Rouge Téton et Vert Malachite sur ce charbon actif. Enfin, nous étudierons l'élimination de ces colorants sur un adsorbant synthétisé à partir de la caroube modifiée et étudions la cinétique de son adsorption.

II.2 Appareils

Nous présentons les équipements et les instruments utilisés pour les expériences et les analyses :

Tableau II.1: Appareillages et matériels utilisés.

| Appareillages | Verreries et petits matériels |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Etuve (memmert UFE 400)• Balance analytique (OHRUSTM - PIONEER)• Plaque d'agitation magnétique et chauffante (VELP AREX)• Spectrophotomètre UV-visible (7300 JENWAY)• Four (Miditherm TH)• Vibreur électrique (Stuart)• Ph mètre (STARTER 2100)• Centrifugeuse (SIGMA 1-6 P)• DRX (MiniFlex 300/600)• FT-IR (spectrophotomètre Perkin Elmer) | <ul style="list-style-type: none">• Tubes à essais, béchers (100mL-250mL), erlenmeyer (250mL), Éprouvettes gradués (10mL-50mL), burette gradué (25mL), entonnoirs, verre de montre, spatule, pissette, pro-pipette, mortier et pilon• Fioles jaugées (20mL-25mL-250mL-500mL-1000mL).• Creuset en porcelaine• Tamis de 0.200mm (Cisa), cuves en plastique pour le spectrophotomètre |

CHAPITRE II

II.3 Préparation de l'adsorbant (fruits du caroubier)

La caroube est présente dans certaines régions d'Algérie dans l'est et l'ouest du pays. La récolte de la caroube étudiée a été effectuée de manière aléatoire dans la région de Tlemcen [33]. Avant utilisation, les fruits du caroubier ont été soigneusement lavés à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, puis séchés à l'air et à l'étuve à une température de 45°C pendant 2 heures et 30 minutes. Les pulpes ont ensuite été séparées des graines par concassage, puis broyées à l'aide d'un broyeur électrique pour obtenir une poudre fine de couleur marron avec une odeur désagréable. Cette poudre est conservée dans des bocaux en verre secs. Pour améliorer l'efficacité de l'adsorption de l'adsorbant (la caroube) par rapport au processus d'adsorption, nous avons utilisé le procédé d'activation chimique et thermique pour modifier la caroube brute en un charbon actif plus efficace. Le charbon actif a été préparé en ajoutant de l'acide phosphorique H_3PO_4 65% préparé par dilution à partir de la solution mère H_3PO_4 85% à 50g de poudre de caroube (Rim= 50g/50mL). L'activation chimique a été réalisée en laissant le mélange pendant 72h. La pyrolyse est ensuite effectuée dans un four (Miditherm TH) pendant 1h à une température 500°C. Le charbon actif (CA) obtenu a été lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification du pH de cette dernière. Puis il est séché dans l'étuve à une température modérée 105°C pendant 1h. A la fin, l'échantillon obtenu passe par un tamis de 0.2 mm. Ce charbon actif a donné un meilleur indice de bleu de méthylène et d'iode.) [34]. Le charbon actif a été rangé dans un flacon hermétique pour réaliser les tests d'adsorption.

II. 3.1 Activation chimique

L'activation chimique est réalisée en traitant le charbon actif avec des produits chimiques tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, le chlorure ferrique, l'acide sulfurique ou l'oxyde de potassium. Le traitement chimique peut être effectué à chaud ou à froid, selon les produits chimiques utilisés et les propriétés souhaitées du charbon actif [35].

II.3.2 Carbonisation

Est un processus de transformation thermique qui consiste à chauffer un produit organique à haute température en l'absence d'oxygène pour produire du charbon. Ce processus est utilisé depuis des siècles pour produire du charbon de bois à partir de bois et d'autres matières organiques [36].

CHAPITRE II

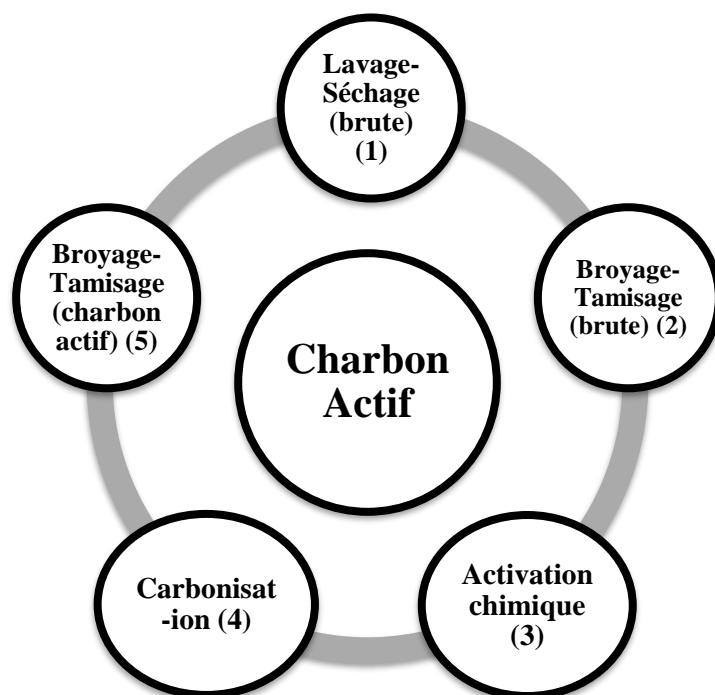


Figure II.1 : Schéma des étapes de préparation d'un charbon activé.

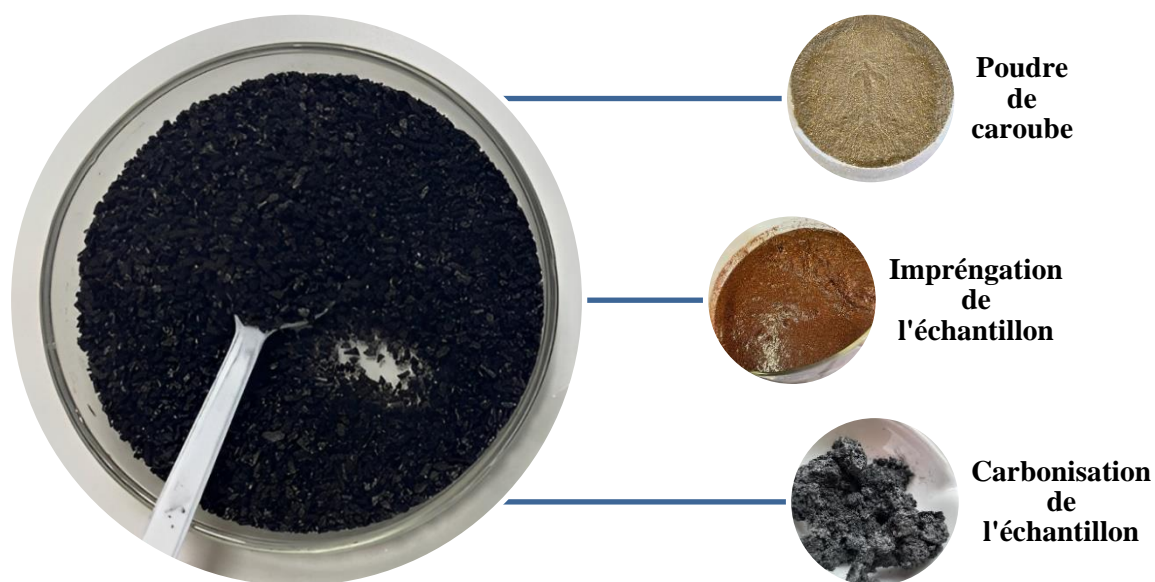


Figure II.2 : Activation chimique et thermique (carbonisation) de la poudre de la caroube.

CHAPITRE II

II .4 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique couramment utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière par une solution de composés organiques ou inorganiques dans la gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible. Cette technique peut être utilisée pour déterminer la concentration d'une substance dans une solution, ainsi que pour étudier la structure et les propriétés des molécules [37] .

Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert, également connue sous le nom de loi de Beer, est une relation mathématique qui décrit l'absorption de la lumière par une solution de composés organiques ou inorganiques. Cette loi stipule que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à la concentration de la substance absorbante et à la longueur du trajet optique de la lumière à travers la solution [38].

La loi de Beer-Lambert est exprimée mathématiquement comme suit :

$$A = \epsilon l C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : L'absorbance, sans unité .

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire (L/ mol.cm) .

l : L'épaisseur de la cuve (cm) .

C : La concentration de la solution (mol/L).

II .5 Choix de l'adsorbant

II .5.1 Le pH de Point de charge nulle

La détermination du pH_{pzc} (point de charge zéro) d'un adsorbant est une méthode courante pour mesurer le pH à laquelle la charge électrique de sa surface est neutre. La méthode consiste à préparer une gamme de solutions tampons de pH variant de **2** à **12**, à ajouter une quantité de de l'adsorbant à chaque solution, en agitant les solutions pendant **24 heures** , afin de mesurer le pH de chaque solution à l'aide d'un pH-mètre calibré, pour tracer une courbe de charge en fonction du pH. Le pH_{pzc} est déterminé à partir de l'intersection de la courbe de charge avec l'axe horizontal [39].

CHAPITRE II

II.5.2 Analyse par spectroscopie FT-IR

L'analyse par spectroscopie FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une méthode courante utilisée pour identifier les composants d'un échantillon en mesurant les vibrations moléculaires dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique. Cette méthode est souvent utilisée dans les domaines de la chimie, de la biochimie, de la pharmacologie, de l'alimentation et de la médecine pour caractériser les propriétés des matériaux [40].

II .5.3 Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une méthode courante utilisée pour caractériser la structure cristalline des matériaux en mesurant les angles de diffraction des rayons X diffractés par un échantillon. La réflexion sélective des rayons X par un cristal peut être expliquée par la loi de Bragg, qui met en évidence l'interférence constructive entre les rayons X diffractés par les plans atomiques du cristal, conduisant à des pics d'intensité qui peuvent être mesurés expérimentalement [41].

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau incident .

θ : L'angle formé par le faisceau incident et le plan diffractant .

d : Distance entre les plans diffractant (inter réticulaire).

Préparation des solutions de HCl et NaOH (1N , 0.1N)

Dans le cadre de cette étude, des solutions de HCl et de NaOH d'une concentration de 1 N ont été préparées. Pour préparer une solution de HCl à 1 N, 8,2 mL de HCl à 37% ont été versés dans une fiole jaugée de 100 mL et complétés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Pour préparer une solution de NaOH à 1 N, 4,081 g de NaOH ont été dissous dans une fiole jaugée de 100 mL, puis complétés avec de l'eau distillée.

Par ailleurs, des solutions de HCl et de NaOH d'une concentration de 0,1 M ont également été préparées pour les besoins de cette étude. Pour cela, un volume de 10 mL des solutions de HCl (ou de NaOH) déjà préparées à une concentration de 1N a été prélevé et complété avec de l'eau distillée jusqu'à un volume final de 100 ml.

Il est important de rappeler que la manipulation des produits chimiques doit être effectuée avec prudence et en suivant les normes de sécurité appropriées.

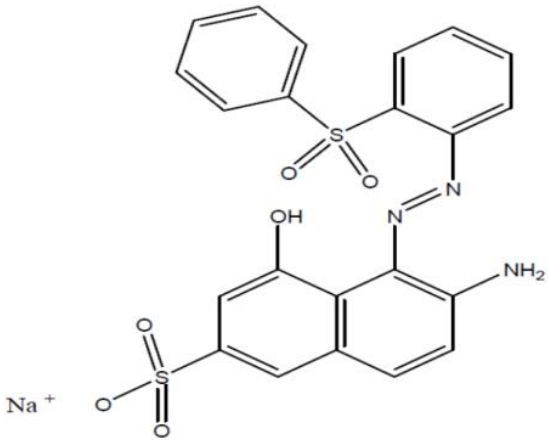
CHAPITRE II

II.6 Préparation de la solution d'adsorbat

- **Rouge Télon**

Le colorant Rouge Télon est un colorant azoïque synthétique utilisé dans l'industrie textile pour teindre les fibres de cellulose. Il est également utilisé comme colorant dans le domaine textile et cosmétique. La structure chimique du colorant rouge Télon est basée sur une molécule de diazoïque, qui est liée à un groupe sulfonate. Le colorant est soluble dans l'eau et est généralement utilisé sous forme de sel de sodium. Des études ont montré que le colorant peut être toxique pour les organismes aquatiques et qu'il peut également causer des effets néfastes sur la santé humaine s'il est ingéré ou inhalé en grandes quantités[42]. Nous donnons dans le tableau ci-dessus quelques propriétés de ce colorant[43].

Tableau II.2 : Caractéristiques du colorant Rouge Télon.

| Produit | Rouge Télon |
|-------------------|---|
| Nom | 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5-((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium. |
| Formule chimique | $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$ |
| Forme | Poudre cristallin rouge foncée . |
| Solubilité | Soluble dans l'eau, l'éthanol et d'autres solvants polaires |
| λ max(nm) | 495 |
| Structure |  Na ⁺ |

CHAPITRE II

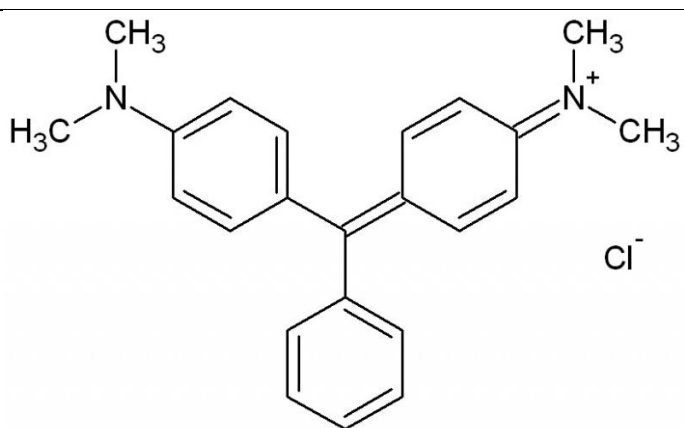
Préparation des solutions

La solution mère de rouge télon est préparée par dissolution de **1g** du produit « Rouge Téton » dans **1L** d'eau distillée. Les solutions utilisées dans l'étude des paramètres influençant l'adsorption de concentration : **400ppm** et **200ppm** sont préparées à partir d'une dilution d'une solution de **500 ppm**

- **Vert Malachite**

Son nom de la pierre malachite, qui a une couleur Verte similaire. La structure chimique du colorant est basée sur une molécule de triphénylméthane, qui est liée à des groupes sulfonate. Le colorant est soluble dans l'eau et est généralement utilisé sous forme de sel de sodium. Bien qu'il soit couramment utilisé, il est important de prendre en compte ses effets potentiels sur la santé et l'environnement [44].

Tableau II.3 : Caractéristiques du colorant Vert Malachite .

| | |
|-------------------------------------|---|
| Produit | Vert Malachite |
| Nom | N-(4-((4-Dimethylanamino)phenyl)phenylmethylene)-2.5cyclohexadien-1-ylidene)-N-methylmethanechlorid |
| Formule chimique | $C_{23}H_{25}ClN_2$ |
| Forme | Poudre vert foncé |
| Solubilité | 110 g/l |
| λ max(nm) | 615 |
| Structure |  |

CHAPITRE II

Préparation des solutions

La solution mère du colorant vert malachite est préparée par dissolution de **0.5g** du produit « vert malachite » dans **1L** d'eau distillée. Les solutions utilisées dans l'étude des paramètres influençant l'adsorption de concentration : **25ppm** et **10ppm** sont préparées à partir d'une dilution d'une solution de **50 ppm**

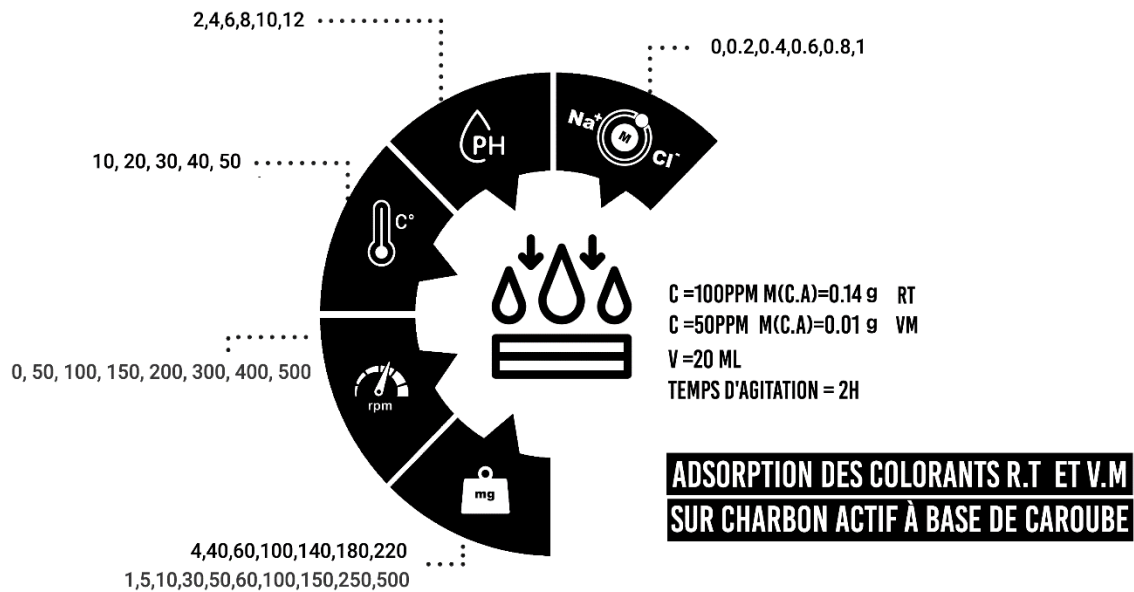


Figure II.3 : Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'adsorption.

Chapitre III

Résultats et discussions

CHAPITRE III

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus après l'application du protocole expérimental, de l'étude d'adsorption de deux colorants le Rouge Téton et le Vert Malachite, considérés comme des polluants organiques sur le charbon actif issu de la caroube. En premier lieu nous présentons les caractéristiques de l'adsorbant et des adsorbats ensuite l'influence de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption. En dernier lieu la cinétique et la modélisation des isothermes du Rouge Téton ensuite Vert Malachite.

III.2 Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1 Le pH de Point de charge nulle (pH_{PZC})

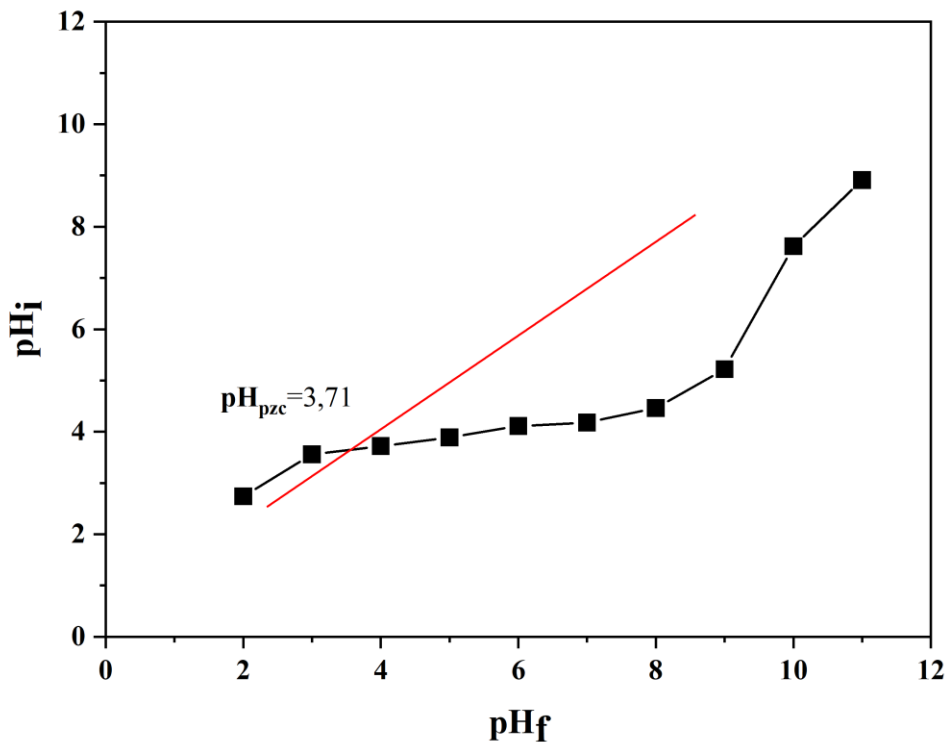


Figure III.1: Détermination du pH de point zéro charge[34].

Le mécanisme d'adsorption est fortement influencé par le point isoélectrique. Les données expérimentales pour déterminer le pH_{PZC} ont été présentées graphiquement dans la Figure III.1, où l'axe des abscisses représente le pH initial (pH_i) et l'axe des ordonnées représente le pH final (pH_f).

CHAPITRE III

Cette représentation graphique permet de visualiser l'évolution du pH en fonction des paramètres initiaux et de déterminer avec précision le point isoélectrique, qui est un élément clé dans le processus. En analysant la courbe de pH_f en fonction de pH_i , en observant son intersection avec la diagonale, il a été possible de déterminer expérimentalement la valeur du point de charge nulle. Cette dernière a été mesurée à 3,71. Au-delà de ce seuil, la surface de l'adsorbant activé perd ses protons en présence d'ions OH^- , ce qui a pour effet de rendre l'adsorbant attractif pour les composés chargés positivement, et inversement pour les composés chargés négativement. Cette observation souligne l'importance du point de charge nulle dans le processus d'adsorption et confirme la nécessité de le prendre en compte pour optimiser les performances de l'adsorbant.[34]

III.2.2 Spectroscopie infra-rouge

Des analyses de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier ont été réalisées au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer. Cette technique nous a permis d'identifier les fonctions présentes dans les produits étudiés en se basant sur les vibrations moléculaires spécifiques détectées au niveau des liaisons .

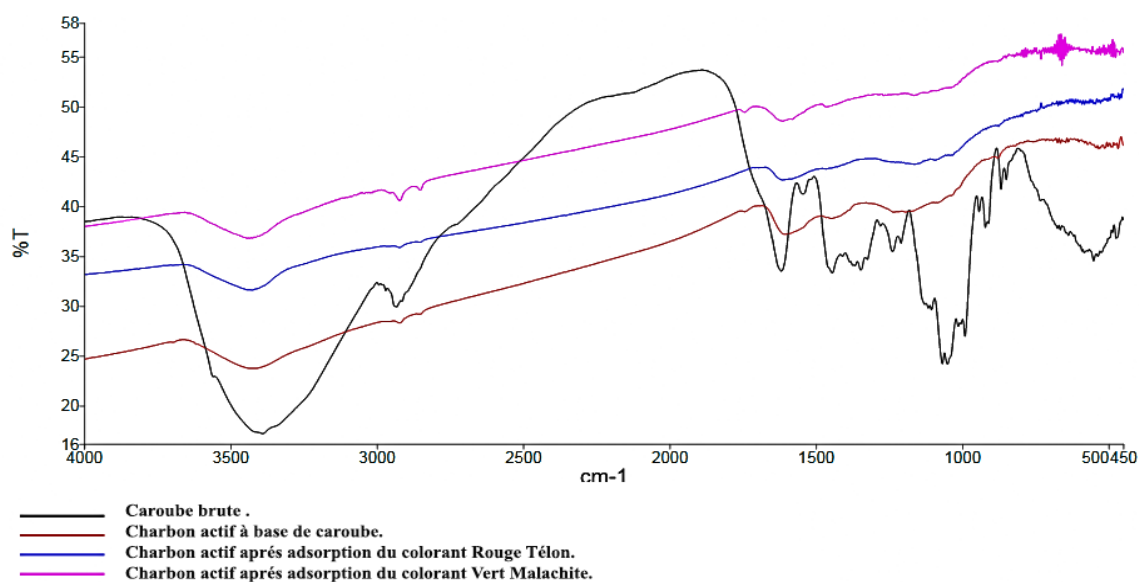


Figure III.2 : Spectres FTIR de la caroube, charbon actif à base de caroube, charbon actif après adsorption du colorant Rouge Téton, charbon après adsorption du colorant Vert Malachite.

CHAPITRE III

L'activation du charbon actif par l'acide phosphorique et la carbonisation a modifié sa composition chimique et sa structure, ce qui se reflète dans son spectre infrarouge. En comparaison, le spectre de la caroube brute présente des bandes caractéristiques différentes, qui reflètent la composition chimique de cet échantillon.

- ✓ Dans le spectre de la caroube brute, on observe une bande large à $3392,84\text{ cm}^{-1}$ qui résulte de l'étirement du -NH d'un groupe amino et de l'étirement du -OH d'un groupe hydroxyle lié en surface. Cette bande est absente dans le spectre du charbon actif activé. La bande faible à $12934,32\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de $-\text{CH}_2$ ou des groupes fonctionnels CH_3 est spécifique à la caroube brute et n'est pas présente dans le spectre du charbon actif.[45]

En revanche, le spectre du charbon actif activé présente des bandes caractéristiques qui ne sont pas présentes dans le spectre de la caroube brute. Par exemple, la bande à $3433,03\text{ cm}^{-1}$ due à la vibration d'étirement de la liaison hydrogène-oxygène (H-O) dans les groupes hydroxyle est spécifique au charbon actif activé. De même, la bande à $1236,08\text{ cm}^{-1}$ due à la vibration de flexion de la liaison carbone-oxygène-hydrogène (C-O-H) dans les groupes fonctionnels d'alcool et de phénol est absente dans le spectre de la caroube brute.[46]

- ✓ Dans le spectre du charbon actif, on observe quatre bandes caractéristiques à 3433 cm^{-1} , $1607,56\text{ cm}^{-1}$, $1236,08\text{ cm}^{-1}$ et $533,16\text{ cm}^{-1}$. La première bande à $3433,03\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration d'étirement de la liaison hydrogène-oxygène (H-O) dans les groupes hydroxyle (-OH). Cette bande est également présente dans le spectre du charbon après adsorption du Vert Malachite, mais elle est légèrement décalée à $3437,84\text{ cm}^{-1}$. La deuxième bande à $1607,56\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration d'étirement de la liaison carbone-oxygène (C=O) dans les groupes fonctionnels de cétone, d'aldéhyde et d'acide carboxylique. Cette bande est également présente dans le spectre du charbon après adsorption du Vert Malachite, mais elle est légèrement décalée à $1615,03\text{ cm}^{-1}$. La troisième bande à $1236,08\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de flexion de la liaison carbone-oxygène-hydrogène (C-O-H) dans les groupes fonctionnels d'alcool et de phénol. Cette bande n'est pas observée dans le spectre du charbon après adsorption du Vert Malachite. La quatrième bande à $533,16\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de flexion de la liaison carbone-carbone (C-C) dans les liaisons simples des alcanes. La présence de cette bande dans le spectre du charbon après adsorption du Vert

CHAPITRE III

Malachite soit due à la présence de composants organiques dans l'échantillon de Vert Malachite qui ont été adsorbés sur la surface du charbon actif [47]. Ces composants organiques peuvent contenir des liaisons C-C, ce qui expliquerait la présence de cette bande dans le spectre du charbon après adsorption du Vert Malachite.

- ✓ On observe que les deux spectres présentent des bandes à environ 3430 cm^{-1} et 1616 cm^{-1} , qui sont attribuées à la vibration d'étirement de la liaison H-O et de la liaison C=O, respectivement. En parallèle, le spectre du charbon après adsorption du Rouge Télon ne présente pas les bandes à $1236,08\text{ cm}^{-1}$ et $533,16\text{ cm}^{-1}$ qui sont observées dans le spectre du charbon actif non traité. La disparition de ces bandes peut être due à l'adsorption du Rouge Télon sur les sites actifs du charbon, qui peut modifier l'environnement moléculaire et induire des changements dans les fréquences de vibration des groupes fonctionnels. En particulier, la disparition de la bande de flexion C-C à $533,16\text{ cm}^{-1}$ suggère que l'adsorption du Rouge Télon a entraîné une perte de la conformation moléculaire des alcanes présents sur la surface du charbon actif.

II.2.3 Diffraction des rayons X

La structure de l'adsorbant a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) sur un appareil MiniFlex 300/600, en utilisant une plage de mesure de 0 à 50° en 2θ . Le diffractogramme obtenu suite à cette analyse est présenté sur la figure III.3.

La présence d'un unique pic dans les spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons de charbon actif, avec une intensité de 320 cps et à un angle de diffraction de $2\theta=24^\circ$, suggère que ces échantillons ont une structure cristalline similaire. Cependant, il est important de noter que la présence d'autres pics à des angles de diffraction différents, mais peut-être trop faibles pour être détectés, ne peut être exclue. Cependant, il est difficile de déterminer avec certitude la structure cristalline des échantillons à partir de cette seule information, car d'autres structures cristallines peuvent également présenter des pics à cet angle de diffraction[48, 49].

CHAPITRE III

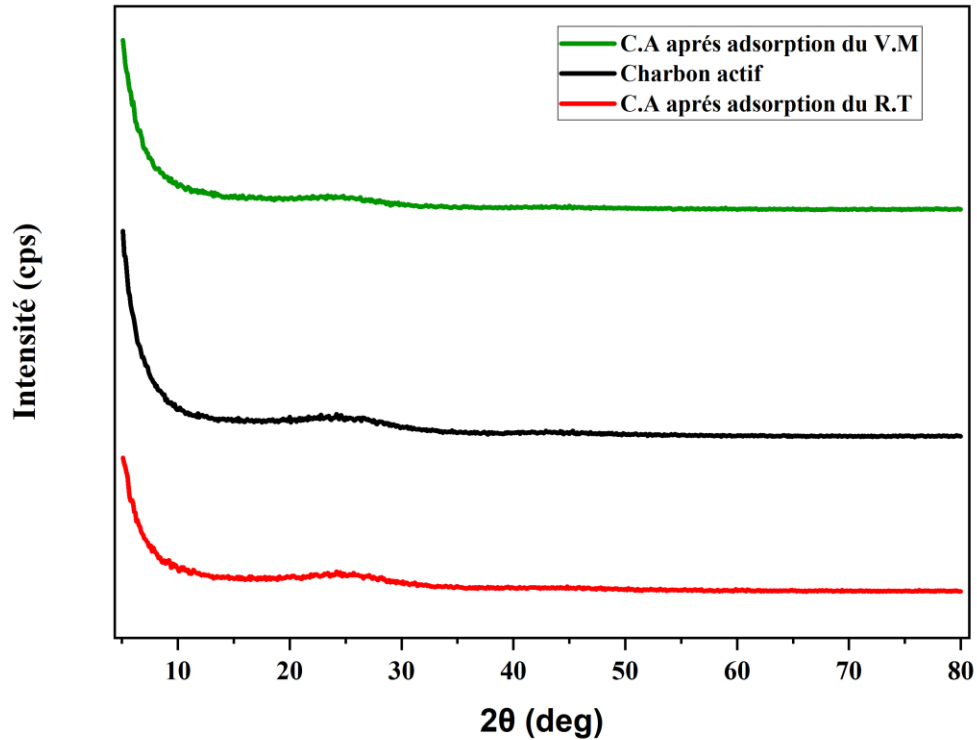


Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre du charbon actif à base de caroube avant et après adsorption.

III.3 Caractérisation de l'adsorbat

III.3.1 Obtention de la courbe d'étalonnage

Les spectres d'absorption UV-visible des colorants ont été enregistrés par balayage entre 200 et 900 nm. Ces spectres ont permis d'identifier la longueur d'onde maximale correspondant à l'absorbance maximale de chaque colorant. Rouge Télon $\lambda_{\max}=499$ nm, Vert Malachite $\lambda_{\max}=618$ nm

CHAPITRE III

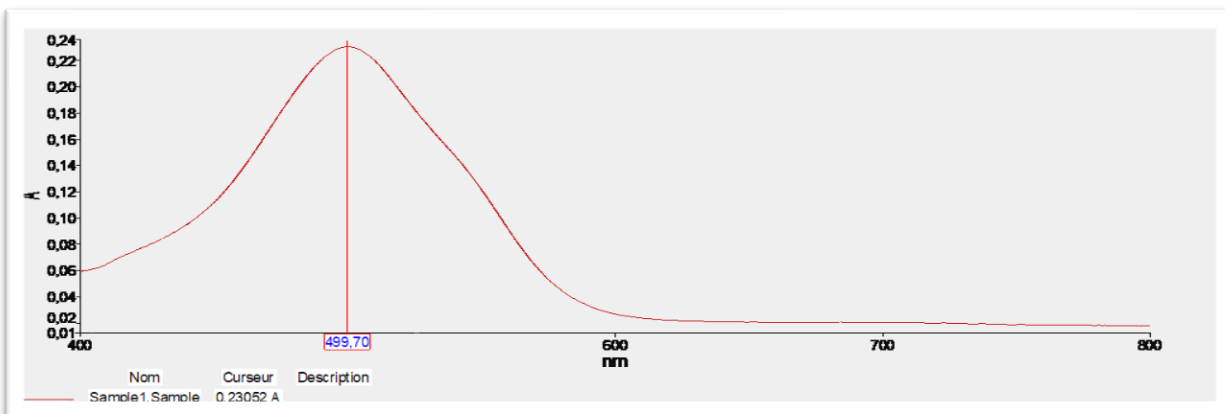


Figure III.4 : Détermination de la longueur d'onde maximale du Rouge Téton.

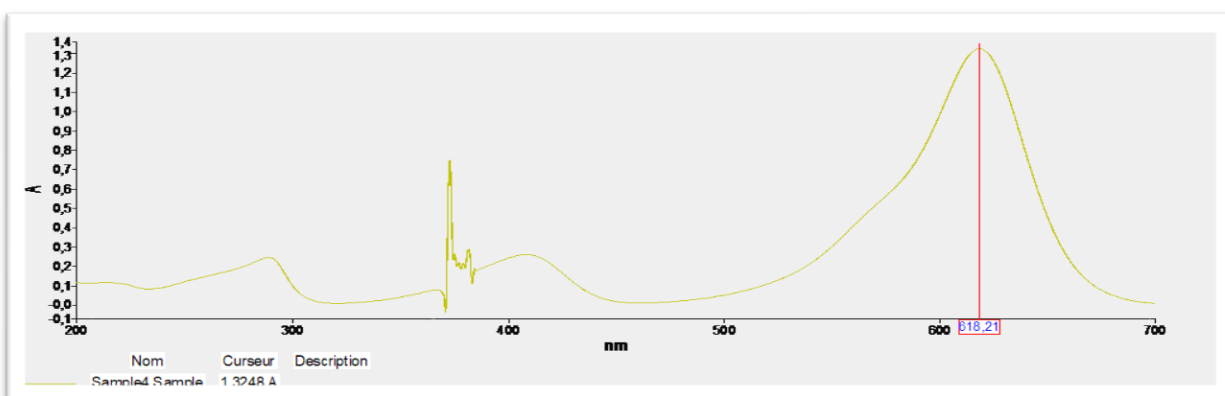


Figure III.5 : Détermination de la longueur d'onde maximale du Vert Malachite .

Les courbes d'étalonnages des colorants Rouge Téton et Vert Malachite ont été établies en réalisant des dilutions successives d'une solution mère de chaque colorant de concentration 10 ppm.

CHAPITRE III

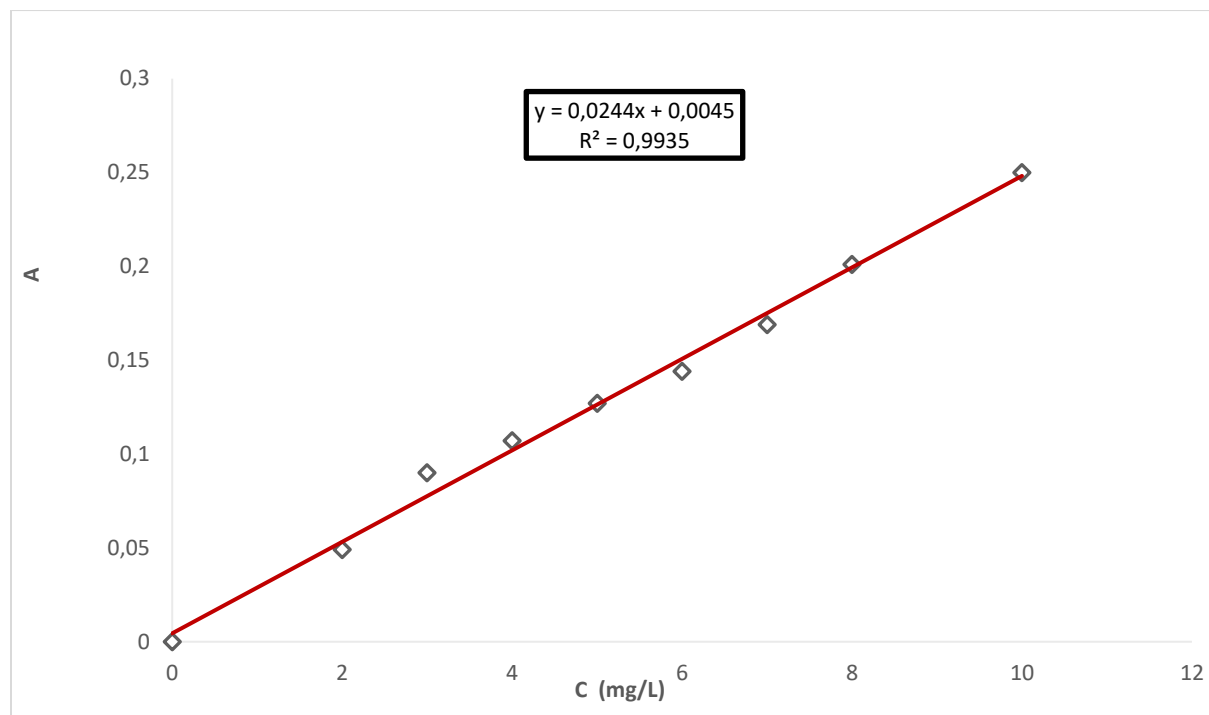


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Tèlon à 499nm.

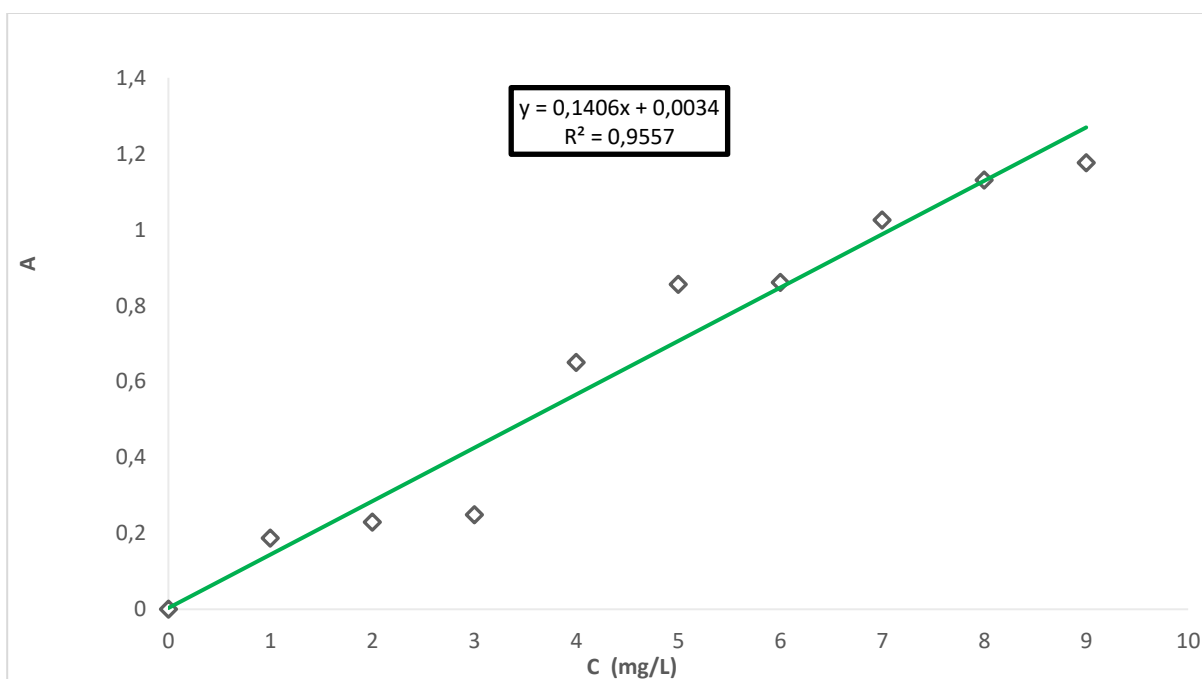


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du colorant Vert Malachite à 575.18 nm.

CHAPITRE III

Dans cette partie nous allons étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du colorant Rouge Téton et Vert Malachite tels que : la masse d'adsorbant, La vitesse d'agitation, le pH, la température et la force ionique

III.4 Effets des paramètres influençant l'adsorption

Les résultats obtenus lors de l'expérience d'adsorption des colorants Rouge Téton et Vert Malachite sur le charbon actif à base de caroube sont présentés dans cette partie.

III.4.1 Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des deux colorants, Rouge Téton et Vert Malachite, a été étudié en utilisant des quantités d'adsorbant variant de 0.004g à 0.22g pour le Rouge Téton et 0.001g à 0.5g pour Vert Malachite. La masse du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine l'amplitude de la décoloration et peut également être utilisée pour prévoir le coût du charbon actif par unité de la solution à traiter.

L'effet de masse de l'adsorbant sur l'adsorption du Rouge Téton lumière et Vert Malachite est illustré respectivement sur les figures III.8 (A) et III.8(B) .

On remarque que la quantité adsorbée par le colorant Vert Malachite est plus importante que celle du Rouge Téton lumière Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de sites disponibles pour la fixation du colorant, ce qui conduit à une amélioration du rendement d'adsorption. La quantité adsorbée a diminué de 764.6(mg/g) à 2(mg/g) pour le Vert Malachite et de 30(mg/g) à 8,936 (mg/g) pour le Rouge Téton lumière. Cela peut être dû à la diminution dans la surface totale de sorption disponible pour teindre les ions résultant ou au recouvrement des sites d'adsorption, qui mènent à une diminution de superficie adsorbant disponible et à une augmentation de longueur de trajet de diffusion [50].

CHAPITRE III

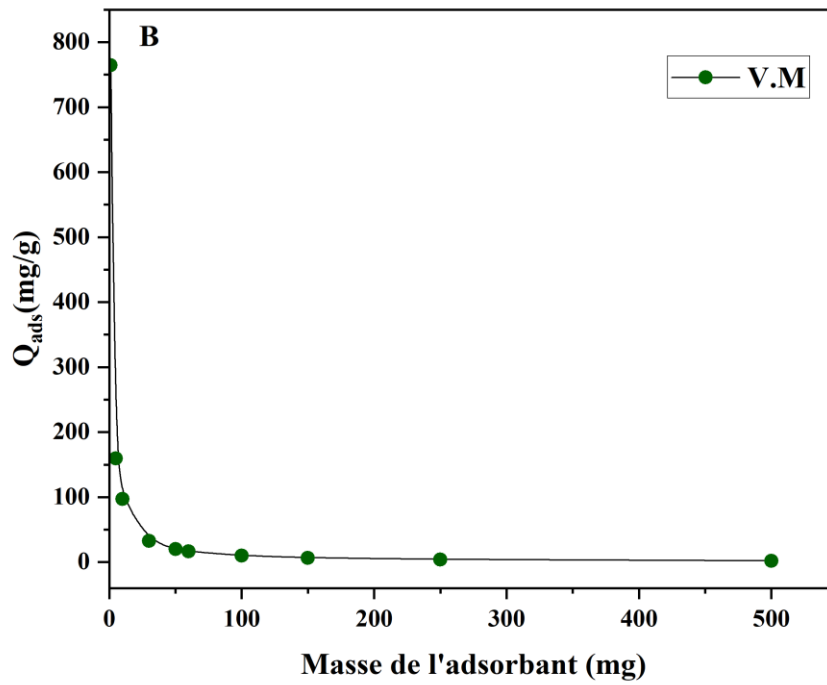
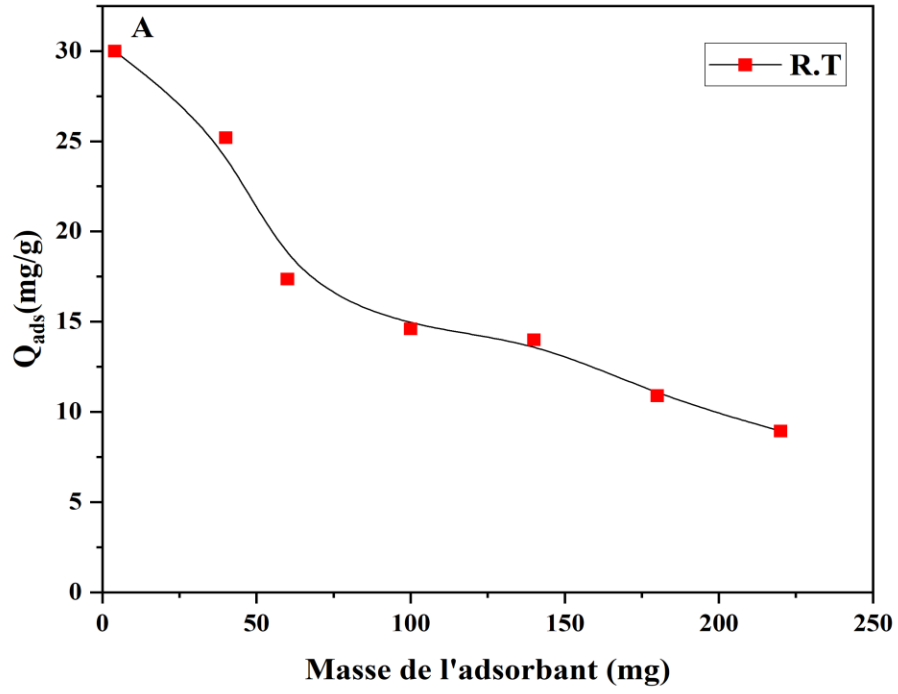


Figure III.8 : Variation de la quantité adsorbée du R.T(A) et V.M(B) en fonction de la masse de l'adsorbant.

CHAPITRE III

III.4.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation est un paramètre important dans le phénomène d'adsorption. Elle participe à la distribution de l'adsorbat dans le matériau adsorbant et à la détermination de la quantité maximale adsorbée[50]. L'agitation permet d'homogénéiser la solution et d'accélérer la diffusion des particules d'adsorbat de la solution vers la phase solide. Afin d'examiner l'effet d'agitation sur le rendement de décoloration du Rouge Téton de concentration 100ppm et du Vert Malachite de concentration 50ppm, nous avons varié la vitesse de 0 à 500rpm avec un temps de contact de 2heures pour les deux adsorbats. Les résultats sont illustrés sur la figure suivante. Nous observons qu'en absence d'agitation il y a une mauvaise diffusion des particules de l'adsorbant due aux faibles interactions adsorbant-adsorbat. Il est clair qu'en augmentant la vitesse d'agitation, le pourcentage d'élimination du colorant Rouge Téton lumière croît de 37.7% à 99.44% pour 300rpm pour le Vert Malachite le rendement croît de 83.1% à 99.8% pour 500rpm. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation réduit la couche limite du film et les particules environnantes, augmentant ainsi le coefficient de transfert de film externe. En d'autres termes l'effet de l'agitation sur le transport de la masse de la solution autour de l'adsorbant est favorisé à des vitesses d'agitation plus élevées, le transport de masse est amélioré, ce qui peut augmenter l'adsorption du colorant sur l'adsorbant. Par conséquent, l'augmentation de la collision entre les molécules de colorant et les sites actifs de l'adsorbant[51].

CHAPITRE III

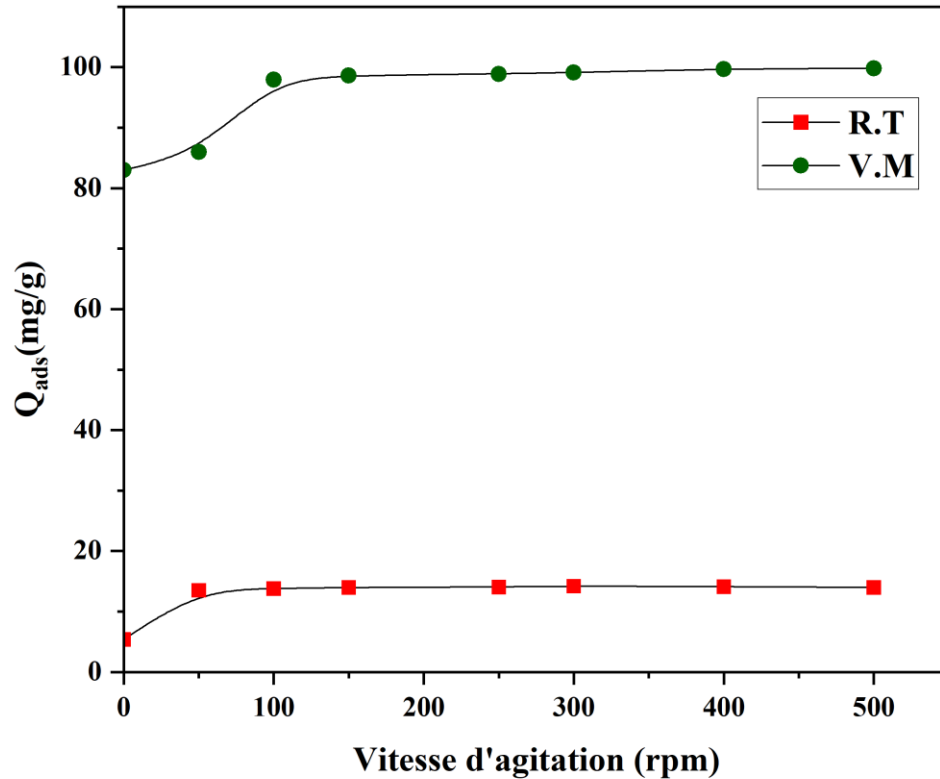


Figure III.9 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation.

III.4.3 Effet du pH

Le pH de la solution du colorant joue un rôle important dans le processus d'adsorption, affectant en particulier la capacité d'adsorption de l'adsorbant, le degré d'ionisation du matériau présent dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant. On a varié le pH de 2 à 12 pour l'adsorption des colorants Rouge Téton lumière et Vert Malachite. Pour ajuster le pH à la valeur souhaitée, des solutions d'acide chlorhydrique HCl ou de soude NaOH 0.1M et 1M ont été utilisées, tout en maintenant les autres paramètres constants. La concentration du colorant Rouge Téton a été maintenue à 100 ppm, tandis que celle du Vert Malachite était de 50 ppm. On remarque que le pH a un effet non significatif le rendement diminue légèrement avec l'augmentation du pH le pourcentage d'adsorption optimal se situe entre un pH de 2 et 8, avec un rendement 96% à 97%. A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ une attraction entre l'adsorbant et l'anion du colorant. A pH basique l'adsorbant chargé négativement une répulsion entre l'adsorbant et le colorant le rendement est de 86.9%

CHAPITRE III

Par ailleurs, pour le colorant Vert Malachite, lorsque le pH de la solution $>$ pH_{pzc} , la surface du charbon actif est négative et le colorant Vert Malachite est adsorbé. Le pourcentage d'adsorption augmente progressivement avec l'augmentation du pH. Le pourcentage d'adsorption varie de 93,4% à 97,8% entre un pH de 2 et 6, puis atteint un plateau supérieur à 98% à partir d'un pH de 6. Cette augmentation peut être attribuée à la charge positive du colorant et à la charge négative de la surface de l'adsorbant qui favorise l'adsorption[52, 53]. On remarque aussi que la quantité maximale adsorbée pour le Vert Malachite à pH basique est de 10, 99(mg/g) , tandis que pour le Rouge Télon lumière la quantité maximale adsorbée est à pH=8 13.41(mg/g) voir figure III.10.

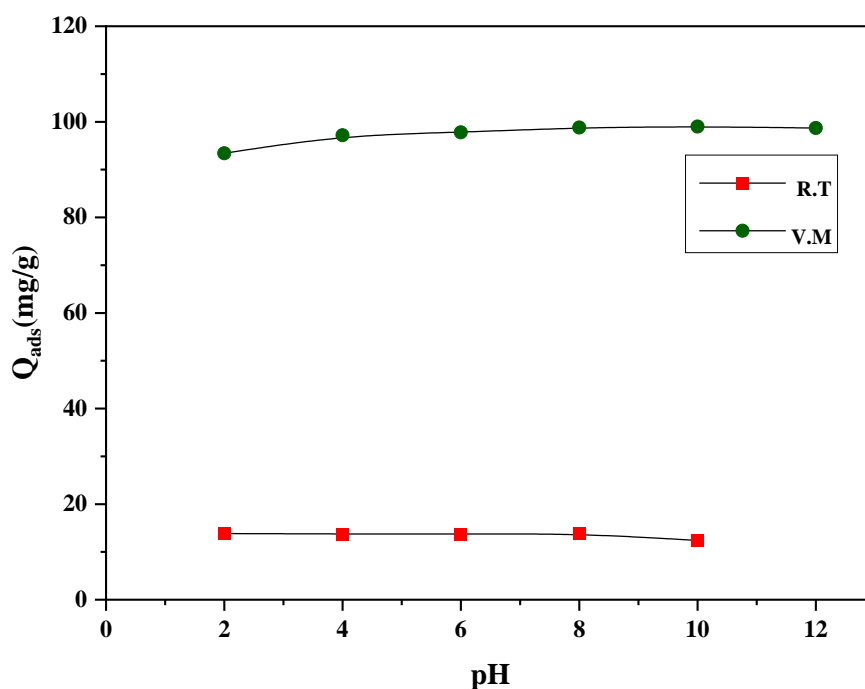


Figure III.10 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH.

III.4.4 Effet de la température

La température joue un rôle clé dans le processus d'adsorption car elle influe sur la mobilité et la solubilité des molécules de colorant dans solution aqueuse et les propriétés de surface de l'adsorbant. L'étude de l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption indique si le changement est exothermique ou endothermique. Nous avons examiné l'influence de la

CHAPITRE III

température pour une concentration de 100mg/l du colorant Rouge Téton à pH=6. Ce processus d'adsorption a été étudié à cinq températures 10, 20, 30, 40 ,50°C, pour le Rouge Téton.

Pour le Vert Malachite aux températures 10, 15,20, 25, 30,40, 50°C. le rendement d'adsorption augmente légèrement avec la température indiquant que l'adsorption est un processus endothermique, ceci peut résulter de l'augmentation de la mobilité du colorant avec l'augmentation de la température un nombre croissant de molécules peut acquérir suffisamment d'énergie pour subir une interaction avec les sites actifs à la surface De plus, l'augmentation de la température a pu produire un léger effet de gonflement dans la structure interne du charbon actif permettant au colorant de pénétrer plus loin.[54].

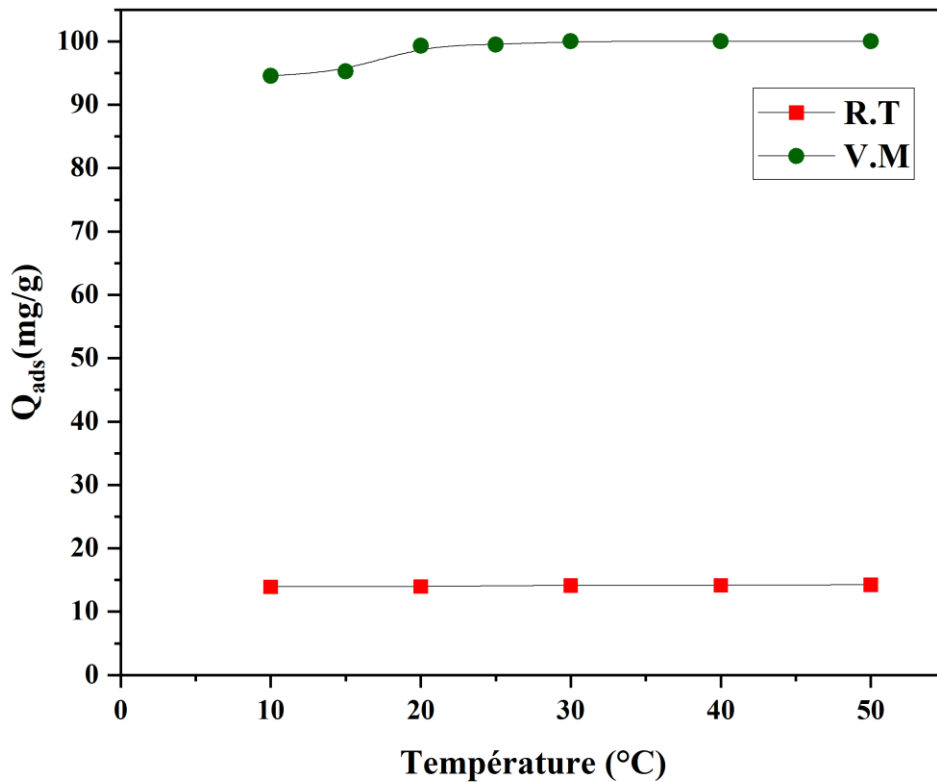


Figure III.11 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température.

CHAPITRE III

III.4.5 Effet de la force ionique

La figure III.12 montre que l'effet de la concentration de sel sur l'adsorption des deux colorants est différent. Pour le Rouge Téton, l'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration de sel, atteignant une efficacité d'adsorption minimale de 37,5 %. Pour le Vert Malachite, l'effet de la concentration de sel est moins prononcé, avec une diminution de l'efficacité d'adsorption observée à des concentrations de sel supérieures à 0,2 %. Ces résultats peuvent s'expliquer par les interactions électrostatiques entre les colorants et les sites actifs de l'adsorbant, qui peuvent être perturbées par la présence d'ions de sel dans la solution. Les résultats suggèrent que la concentration de sel doit être prise en compte lors de la conception de processus d'adsorption pour optimiser l'efficacité de l'adsorption des colorants [55 ,56].

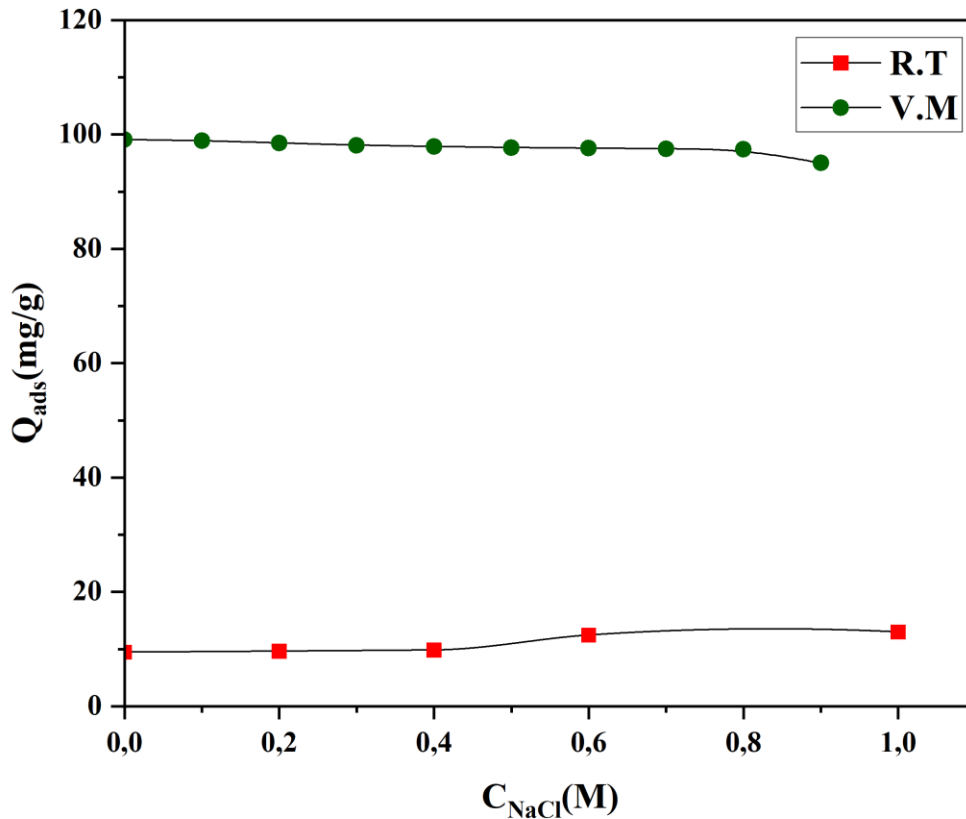
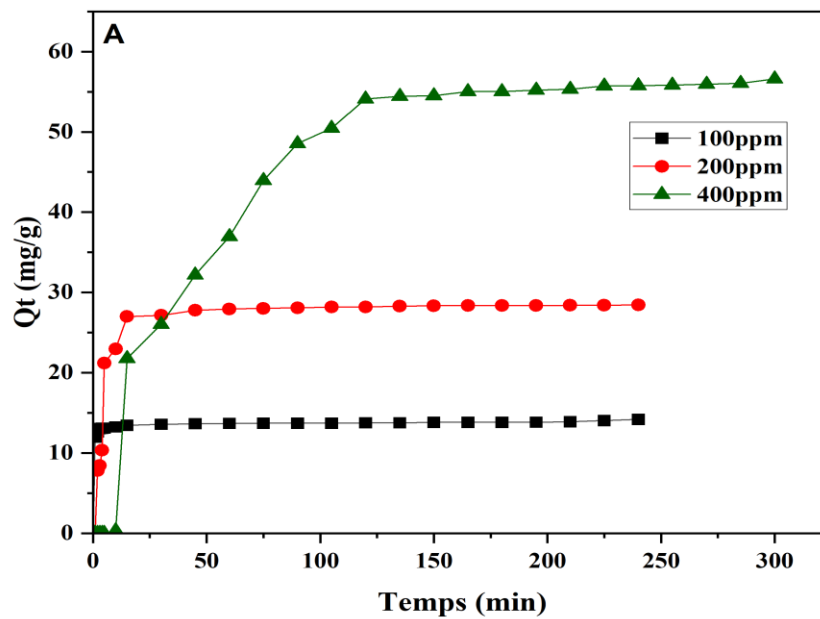


Figure III.12: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la force ionique.

CHAPITRE III

III.4.6 Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption du colorant Rouge Téton et Vert Malachite par le charbon actif issu de la caroube a été étudiée pour 3 concentrations initiales du colorant (100, 200, 400 ppm) 4 heures pour les deux premières concentrations et 5 heures pour 400 ppm. Pour le Vert Malachite on a considéré trois concentrations (10, 25, 50 ppm) pour une durée de 4 heures pour les trois concentrations. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :



CHAPITRE III

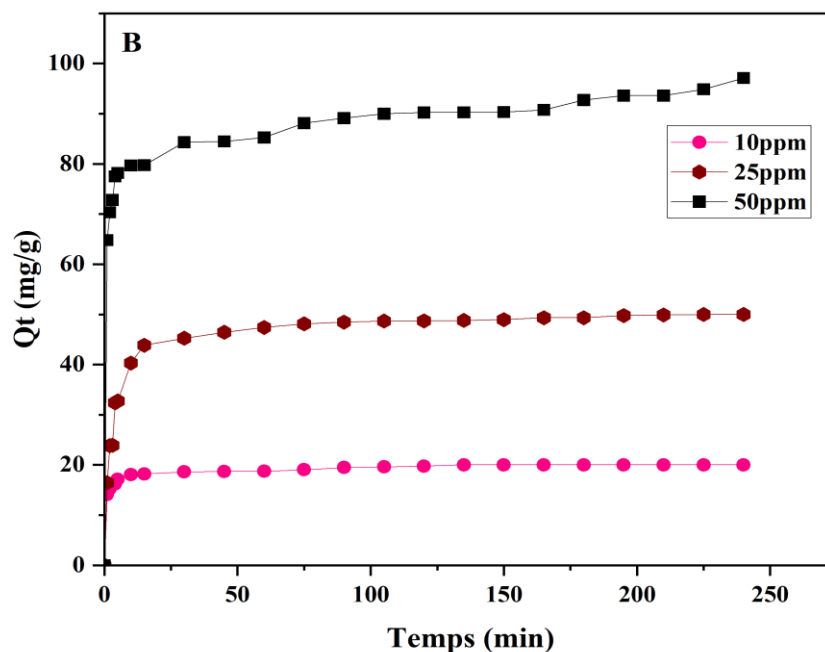


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption du Rouge Télon (A) et Vert Malachite (B) sur le charbon actif (quantité adsorbée).

On remarque pour les deux colorants quelle que soit la concentration initiale la quantité adsorbée augmente en fonction du temps.

Initialement, l'adsorption rapide est du probablement en raison du grand gradient de concentration entre le colorant en solution et le colorant dans l'adsorbant car il doit y avoir un certain nombre de sites vacants disponibles. L'augmentation progressive de l'adsorption et par conséquent, l'atteinte de l'équilibre d'adsorption sont initialement dus au transfert de masse limité des molécules de colorant. Ensuite dans la deuxième partie, un transfert de masse interne plus lent au sein de l'adsorbant associé à une augmentation lente de la quantité adsorbée. -dans la troisième partie une diffusion dans les sites actifs des pores de l'adsorbant.

III.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon

En appliquant les équations I.2; I.5 et I.6 décrites au chapitre I, on représente les courbes décrivant les modèles linéaires de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon et Vert Malachite sur le charbon actif.

En premier lieu on représente les résultats relatifs au colorant Rouge Télon.

CHAPITRE III

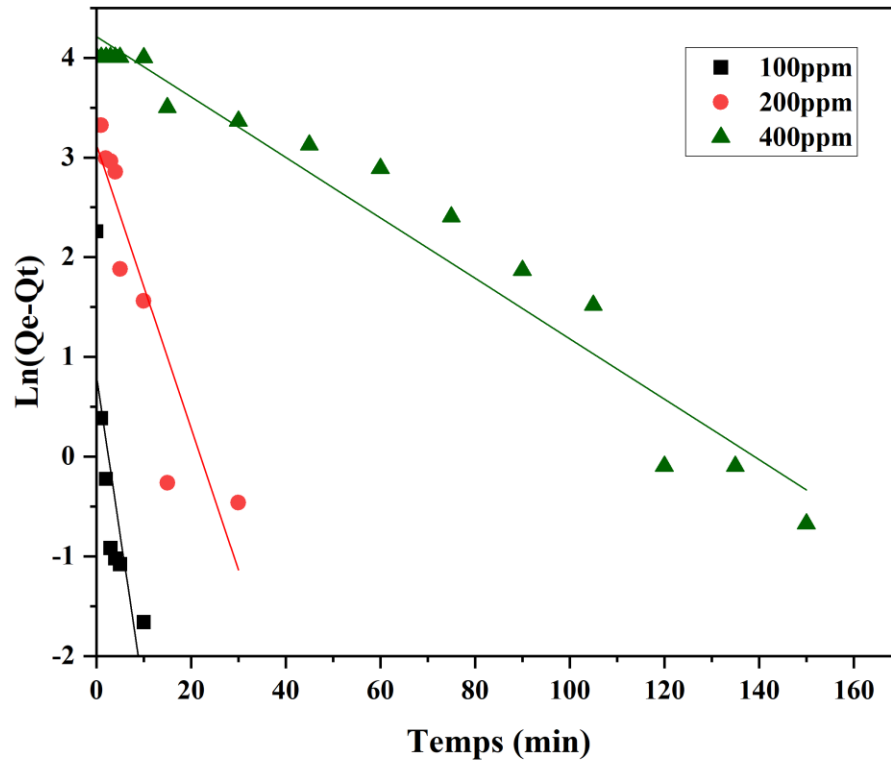


Figure III.14: Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Télon selon le modèle du pseudo premier ordre.

A partir de ce modèle, nous résumons les paramètres obtenus dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo premier ordre.

| C_0 | $Q_{e_{exp}}$ | $Q_{e_{cal}}$ | K_1 | R^2 |
|------------|---------------|---------------|---------|---------|
| 100 | 13.44 | 2.5459 | 0.33523 | 0.5295 |
| 200 | 27.583 | 34.54 | 0.25251 | 0.93126 |
| 400 | 55.69 | 63.31 | 0.02571 | 0.97489 |

CHAPITRE III

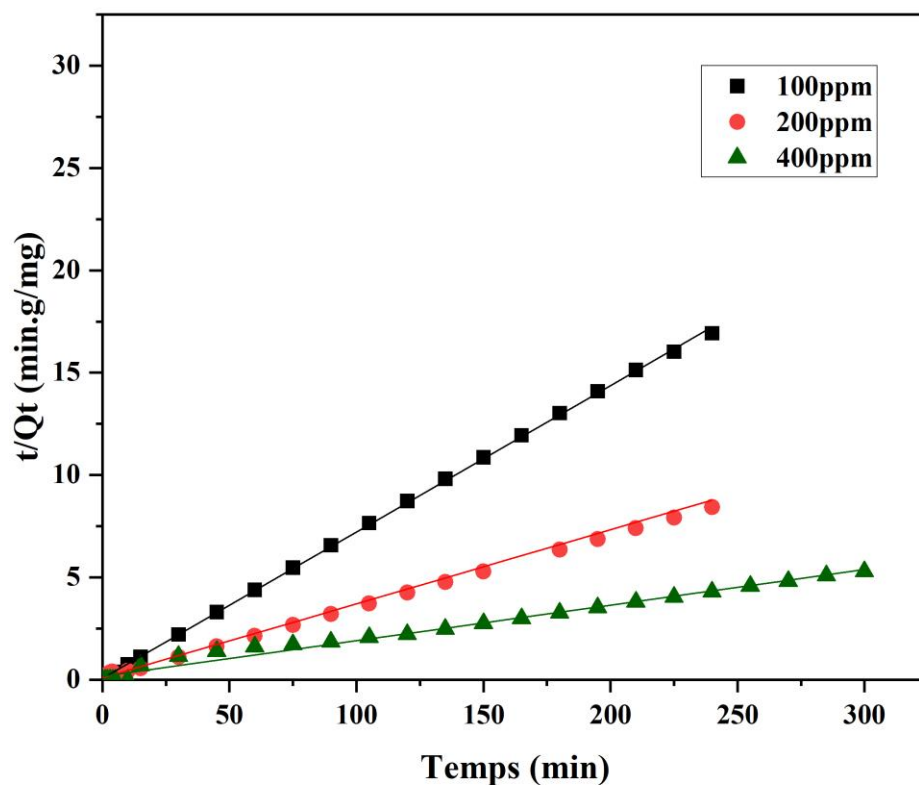


Figure III.15: Modélisation de la cinétique adsorption du Rouge Téton selon le modèle du pseudo second ordre.

Pour le modèle du second ordre nous obtenons les paramètres décrits dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : Paramètres obtenus à partir du modèle du second ordre.

| C_0 | Q_{eexp} | Q_{ecal} | K_1 | R^2 |
|------------|------------|------------|--------|---------|
| 100 | 13,44 | 13,98 | 0.082 | 0.99975 |
| 200 | 27.583 | 28.80 | 0.013 | 0.99945 |
| 400 | 55.69 | 62.11 | 0.0006 | 0.99012 |

CHAPITRE III

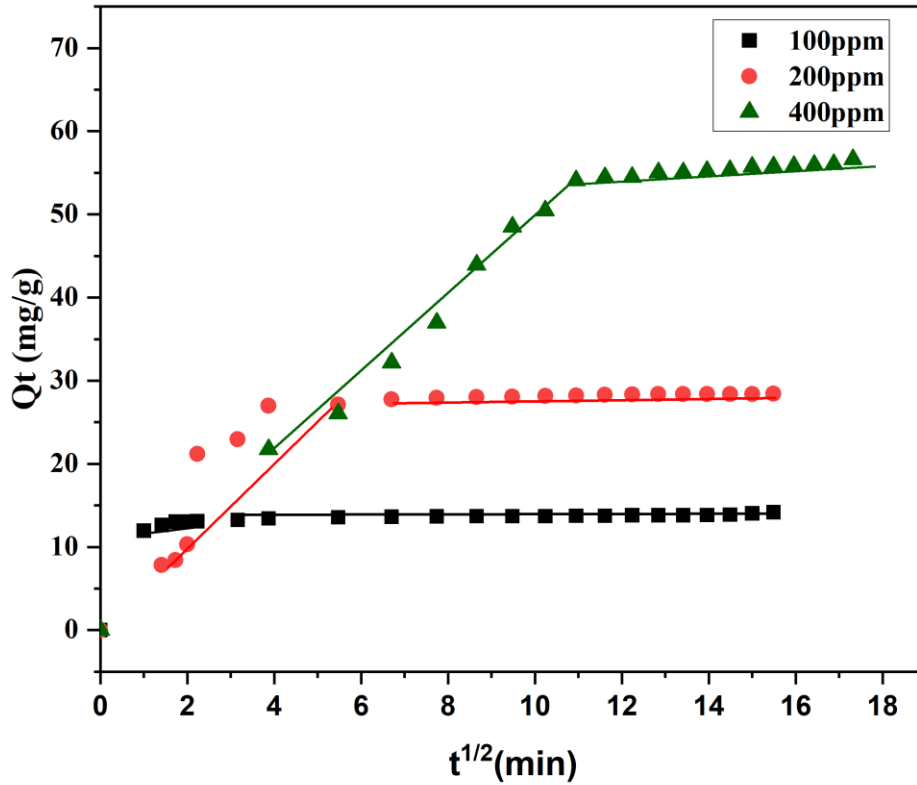


Figure III.16 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Téton selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Pour le modèle diffusion intra-particulaire nous obtenons les paramètres décrits dans le tableau III.3

Tableau III.3 : Paramètres obtenus à partir du modèle de diffusion intra-particulaire.

| C_0 | K_{diff} | C | R^2 |
|------------|------------|----------|-------|
| 100 | 0.25734 | 10.87512 | 0.219 |
| 200 | 1.45624 | 10.9753 | 0.609 |
| 400 | 3.91666 | 40.5963 | 0.891 |

Les modèles cinétiques d'adsorption donnent les valeurs des constantes d'adsorption, les quantités maximales Q_e ainsi que les coefficients de corrélation R^2 . Les résultats sont mentionnés dans les tableaux ci-dessus. On constate que le modèle cinétique du pseudo second ordre a les

CHAPITRE III

valeurs de coefficient de corrélation (R^2) les plus élevées. Cependant les valeurs de Q_e cal sont très proches à celles déterminées expérimentalement $Q_{e_{exp}}$. Ainsi on peut conclure que ce modèle du second ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique de ce phénomène d'adsorption du colorant Rouge Téton.

Par ailleurs, le graphe Qt en fonction $t^{1/2}$ représenté sur la figure III.16, donne des droites linéaires pour les trois concentrations étudiées. La première représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui correspond à l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Nous constatons que le coefficient de corrélation obtenu pour la concentration de 400ppm est le plus proche de 1.

III.6 Isotherme d'adsorption du Rouge Téton

Les systèmes adsorbant/adsorbat n'agissent pas de la même façon. Le comportement d'isotherme permet d'expliquer le phénomène d'adsorption. Les courbes isothermes décrivent 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.

Des modèles ont été proposées pour l'étude de l'adsorption (voir chapitre I). Elles décrivent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température bien déterminée.

CHAPITRE III

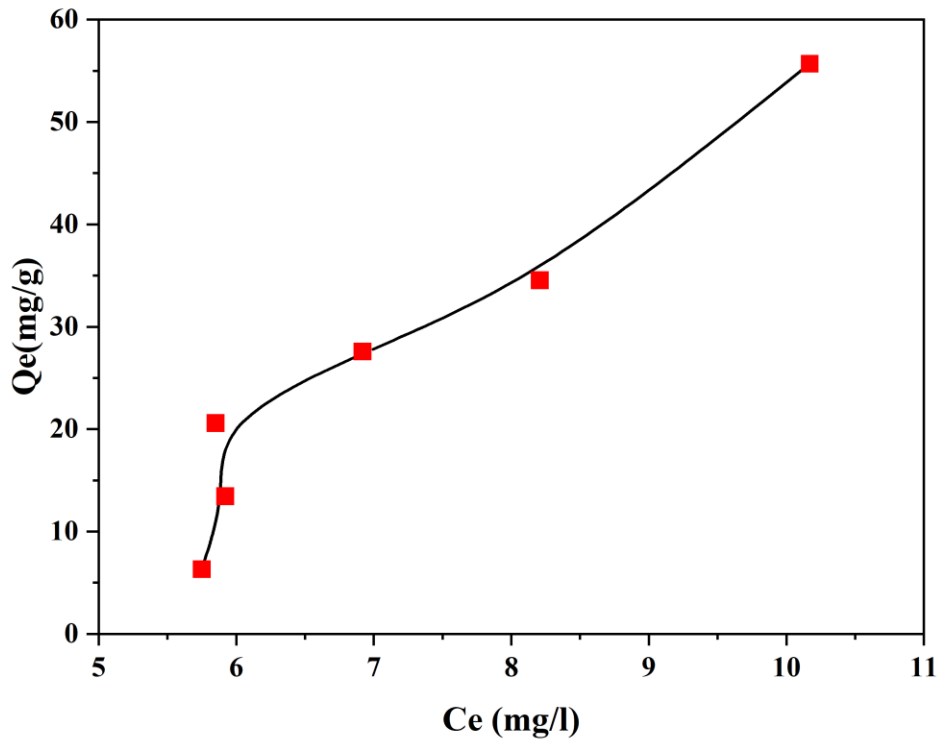


Figure III.17 : Isotherme d'adsorption du Rouge Téton sur le charbon actif.

L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption correspond du type « **S : sigmoïde** ». Elle est obtenue lorsqu'il y a une physisorption à faible concentrations. Ce type est caractéristique d'adsorbants **macroporeux** [57].

III.7 Modélisations des isothermes d'adsorption du Rouge Téton

Pour examiner le modèle le plus approprié pour décrire le phénomène d'adsorption, le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été appliqués pour expliquer le phénomène d'adsorption de nos résultats expérimentaux où notre adsorbat est le Rouge Téton. Nous avons appliqué les équations (I.8), (I.10) et (I.11) donnés dans le chapitre bibliographique.

CHAPITRE III

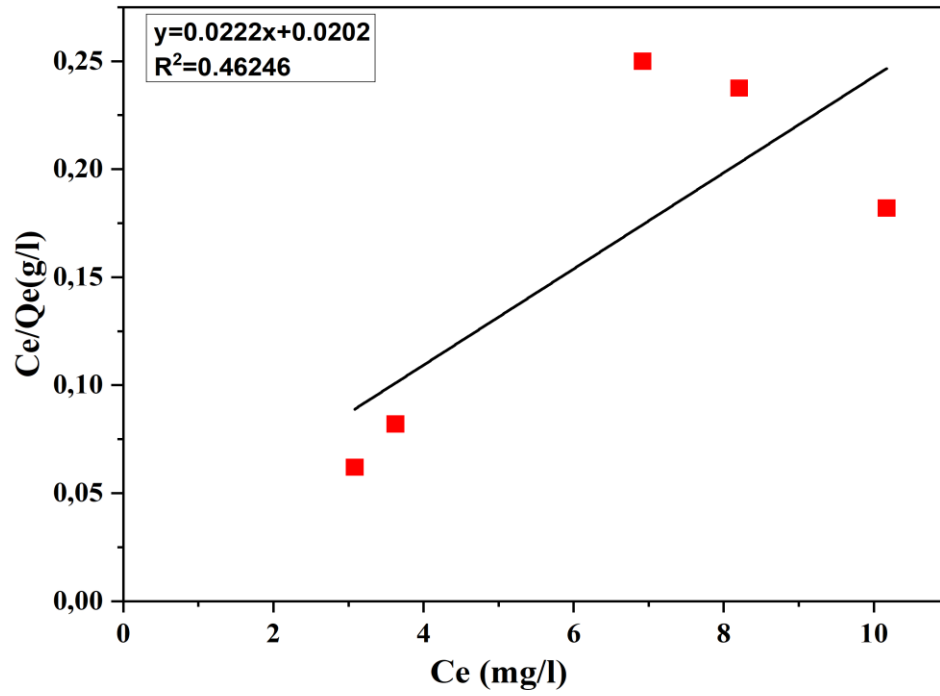


Figure III.18 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

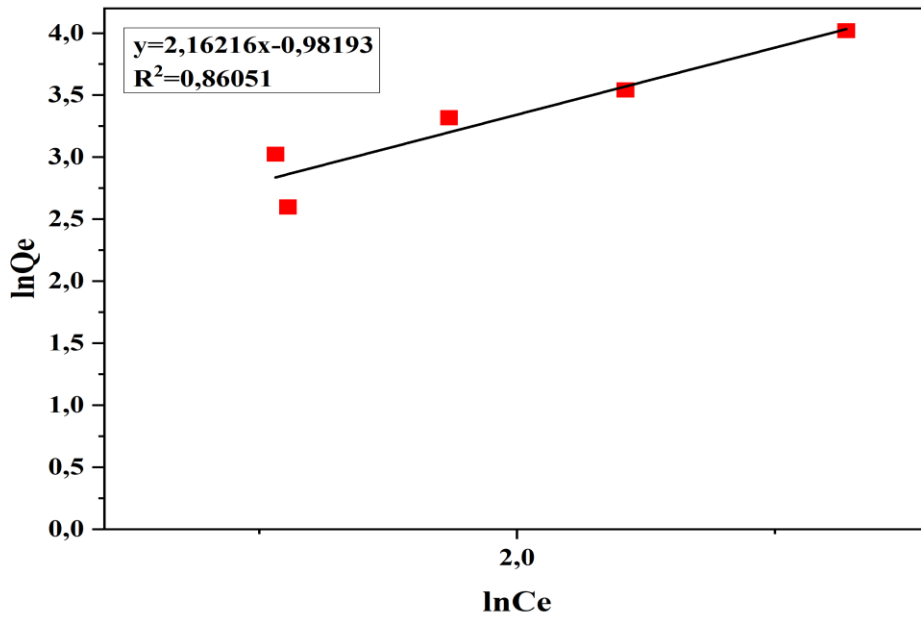


Figure III.19: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

CHAPITRE III

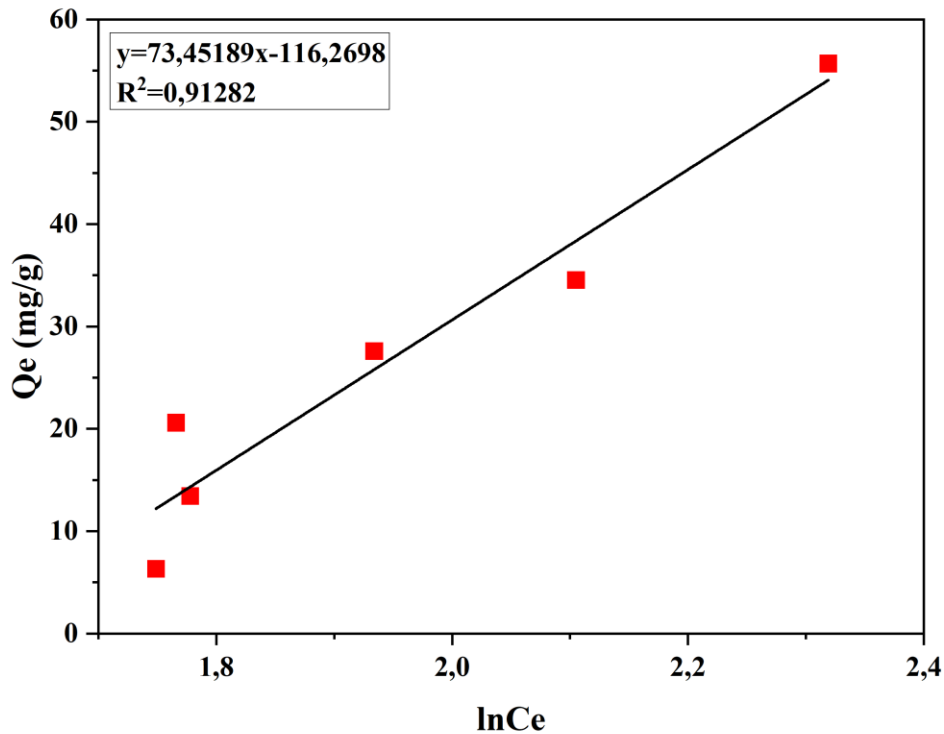


Figure III.20: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin.

Tableau III.4 : Paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du Rouge Téton.

| T°C | Modèle Langmuir | | | Modèle Freundlich | | | Modèle Temkin | | |
|------|-----------------|-------|---------|-------------------|-------|---------|---------------|--------|---------|
| | Q_L | K_L | R^2 | N | K_f | R^2 | b_T | K_T | R^2 |
| 17.5 | 45.045 | 1.099 | 0.46246 | 2.16216 | 0.374 | 0.86051 | 32.898 | 0.1715 | 0.91282 |

Les valeurs des constantes des trois modèles sont décrites dans le tableau III.4. L'équilibre était favorable avec une capacité de la monocouche $Q_L = 45.045$. Le modèle de Freundlich est thermodynamiquement défavorable car la valeur $1/N < 1$. L'isotherme Temkin prend en considération les interactions adsorbant-adsorbé, la valeur de $b_T = 32.898$ cette constante qui est reliée à la chaleur de sorption $\Delta Q = b_T \cdot Q_L = 32.898 \cdot 45.045 = 1481.89 \text{ J/mole}$ et $K_T = 0.1715$ donc c'est un processus d'adsorption physique. L'isotherme de Temkin a la valeur la plus élevée du coefficient de corrélation R^2 donc on peut conclure que ce modèle décrit convenablement ce processus d'adsorption.

CHAPITRE III

III.8 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rouge Télon

Le phénomène d'adsorption est soit endothermique soit exothermique est qui le critère le plus important pour différencier une chimisorption d'une physisorption. Nous avons représenté $\ln K_{\text{dis}}=f(1/T)$ pour déterminer les paramètres thermodynamiques voir figure III.21.

En utilisant les relations I.12, I.13, I.14 du chapitre I, on détermine les valeurs des paramètres thermodynamiques qui sont mentionnés sur le tableau III.5 .

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques caractérisant adsorption du Rouge Télon.

| $\Delta S^\circ(\text{J.K.mol})$ | $\Delta H^\circ(\text{KJ/mol})$ | T(K) | T(K) | T(K) | T(K) |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 132.30 | 29.246 | 283.15 | 293.15 | 303.15 | 313.15 |
| | | $\Delta G^\circ(\text{KJ/mol})$ | $\Delta G^\circ(\text{KJ/mol})$ | $\Delta G^\circ(\text{KJ/mol})$ | $\Delta G^\circ(\text{KJ/mol})$ |
| | | -8.214 | -9.537 | -10.86 | -12.18 |

La valeur positive de ΔH° indique que le phénomène d'adsorption du Rouge Télon sur le charbon actif est endothermique et spontané à toutes les températures étudiées comme le montre les valeurs de ΔG° .

CHAPITRE III

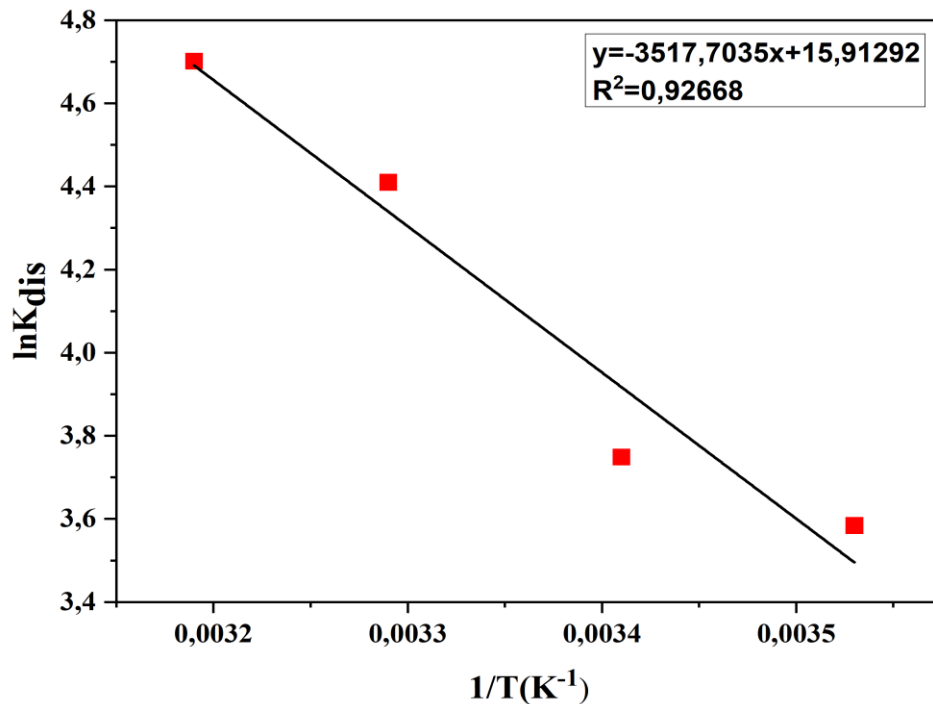


Figure III.21: Représentation du $\ln K_{dis}$ en fonction de $1/T$.

III.9 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite

En appliquant les équations **I.2**; **I.5** et **I.6** décrites au chapitre I, on représente les courbes décrivant les modèles linéaires de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite sur le charbon actif.

CHAPITRE III

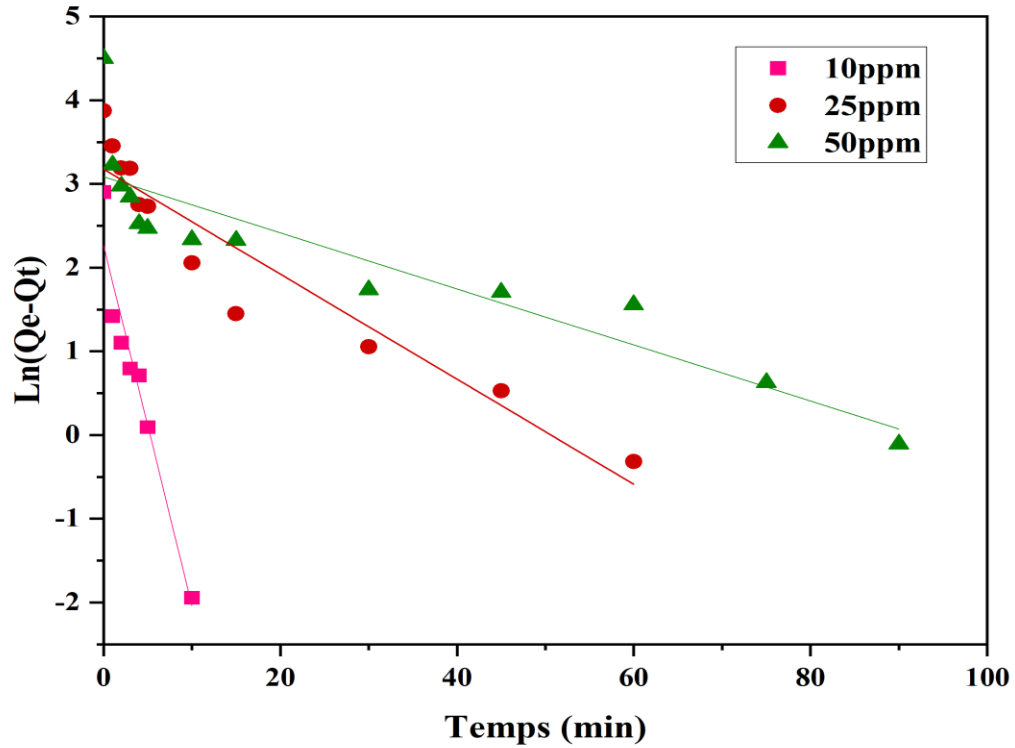


Figure III.22: Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite selon le modèle du premier ordre.

A partir de ce modèle, nous résumons les paramètres obtenus dans le tableau suivant

Tableau III.6 : Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo premier ordre.

| C_0 | Q_{eexp} | Q_{ecal} | K_1 | R^2 |
|-------|------------|------------|---------|---------|
| 10 | 19.044 | 9.602 | 0.43007 | 0.93132 |
| 25 | 48.672 | 23.947 | 0.06271 | 0.89266 |
| 50 | 84.314 | 21.86 | 0.03348 | 0.7935 |

CHAPITRE III

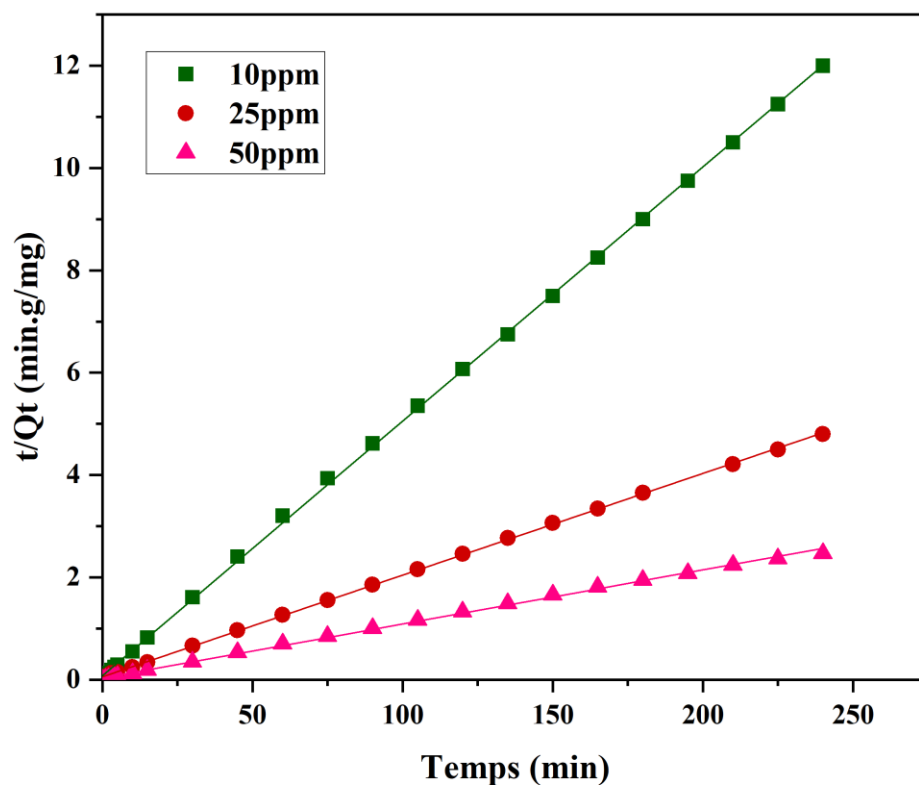


Figure III.23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite selon le modèle du pseudo second ordre.

A partir de ce modèle, nous résumons les paramètres obtenus dans le tableau suivant

Tableau III.7 : Paramètres obtenus à partir du modèle pseudo second ordre.

| C_0 | $Q_{e_{exp}}$ | $Q_{e_{cal}}$ | K_2 | R^2 |
|-------|---------------|---------------|--------|---------|
| 10 | 19.044 | 20.116 | 0.0306 | 0.99978 |
| 25 | 48.672 | 50.276 | 0.0073 | 0.99983 |
| 50 | 84.314 | 97.607 | 0.0035 | 0.99843 |

CHAPITRE III

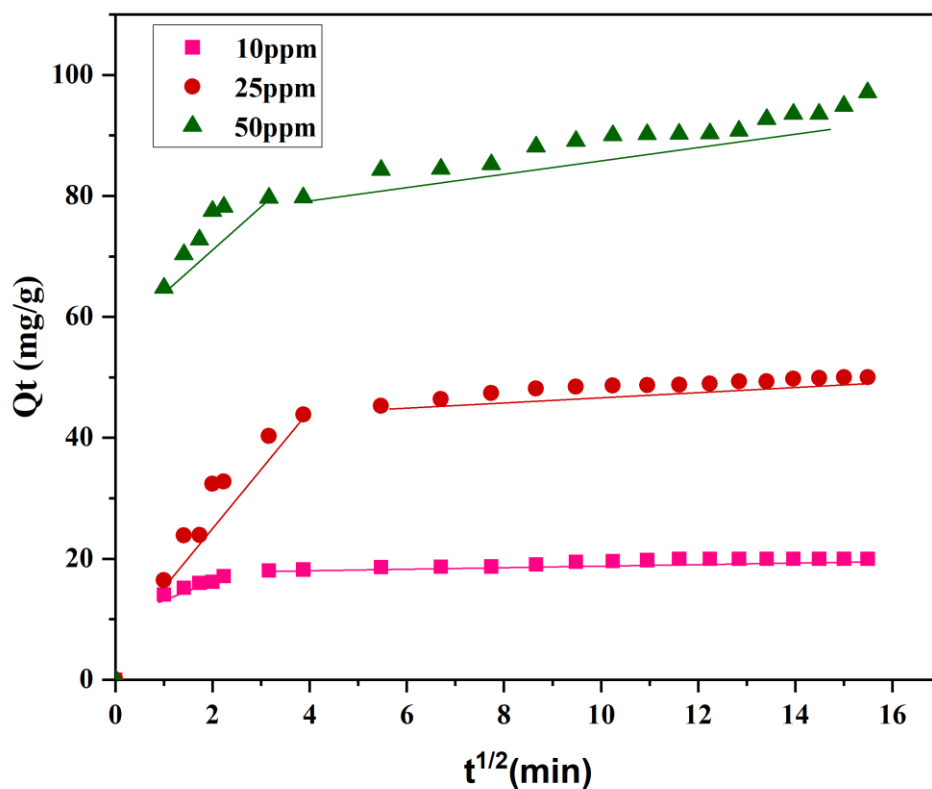


Figure III.24 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du Vert Malachite selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau III.8 : Paramètres obtenus à partir du modèle de diffusion intra-particulaire.

| C_0 | K_{diff} | C | R^2 |
|-------|------------|---------|---------|
| 10 | 0.5303 | 13.539 | 0.4229 |
| 25 | 2.0702 | 24.4528 | 0.65272 |
| 50 | 2.588 | 61.0226 | 0.46701 |

On remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont presque égaux à 1 lors d'une cinétique du second ordre. Donc on peut conclure que le modèle décrit correctement l'adsorption du colorant Vert Malachite sur le charbon actif.

CHAPITRE III

III.10 Isotherme d'adsorption du Vert Malachite

On examine le comportement d'isotherme pour expliquer le phénomène d'adsorption du Vert Malachite sur charbon actif.

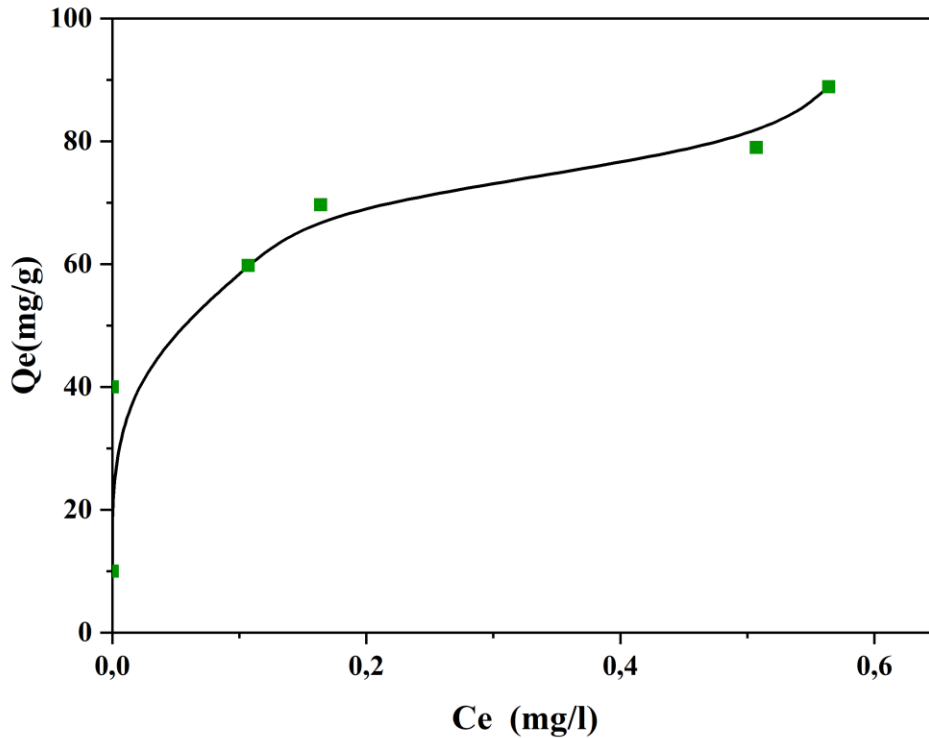


Figure III.25 : Isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur le charbon actif.

III.11 Modélisations des isothermes d'adsorption du Vert Malachite

Pour examiner le modèle le plus approprié pour décrire le phénomène d'adsorption, le modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été appliqués pour expliquer le phénomène d'adsorption de nos résultats expérimentaux où notre adsorbat est le Vert Malachite. Nous avons appliqué les équations (I.8), (I.10) et (I.11) donnés dans le chapitre bibliographique.

CHAPITRE III

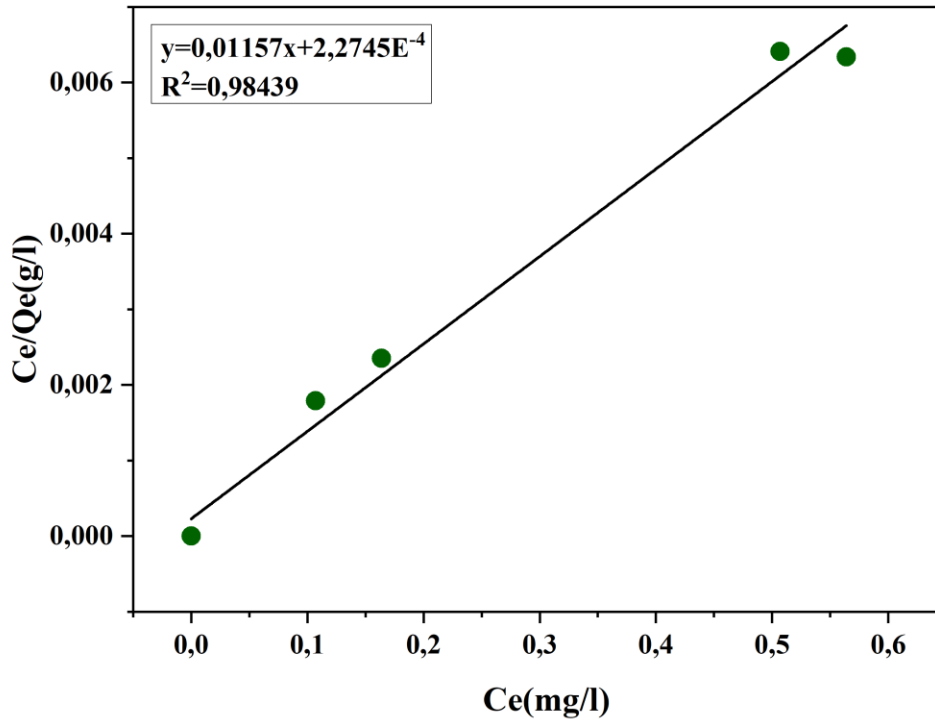


Figure III.26 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

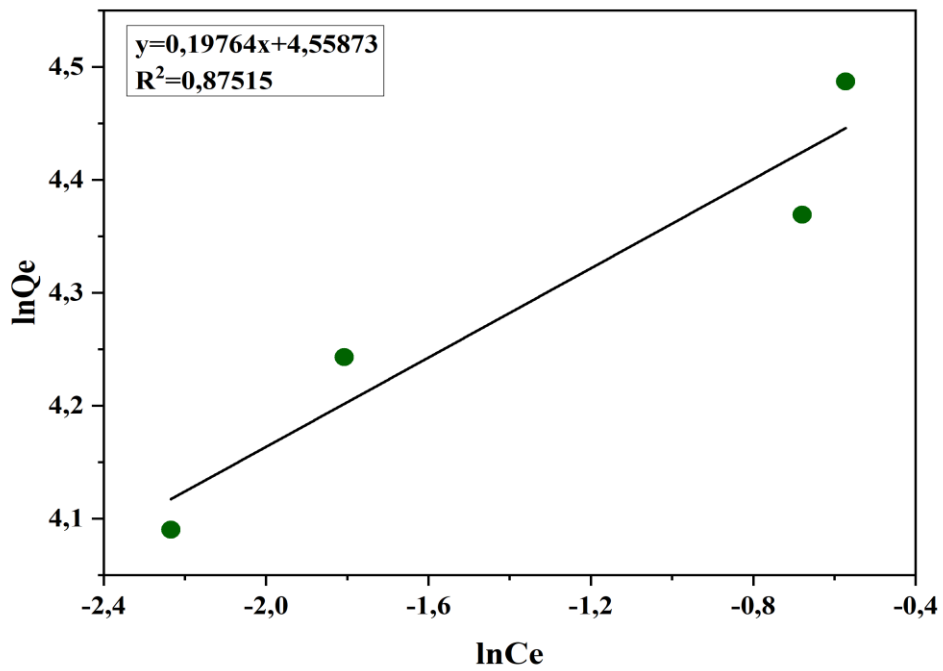


Figure III.27: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

CHAPITRE III

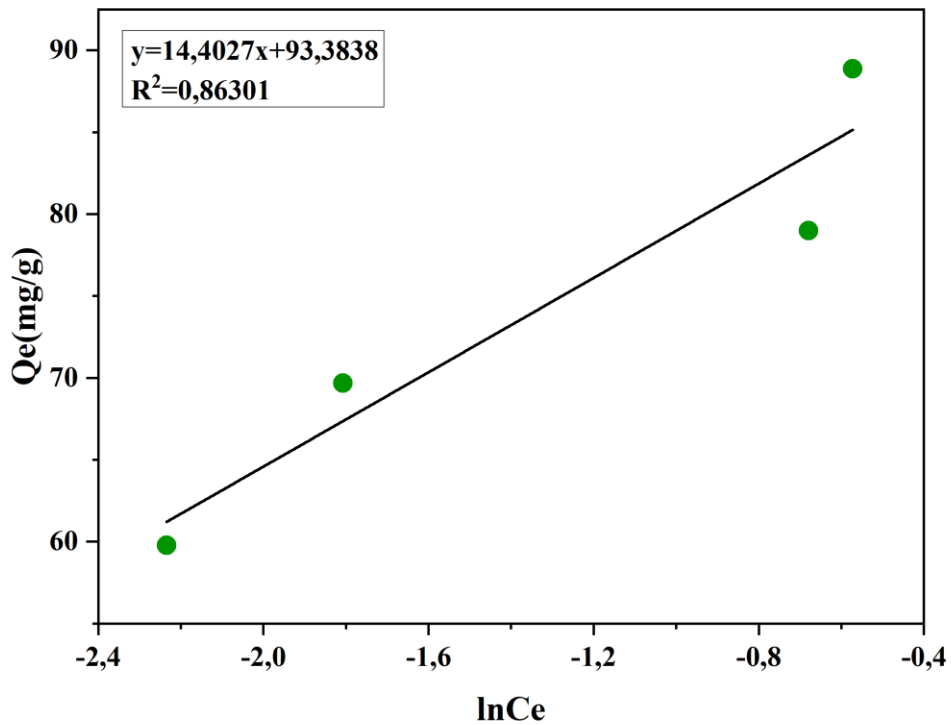


Figure III.28 : Isotherme d'adsorption selon le modèle Temkin.

Tableau III.9 : Paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption du Vert Malachite.

| T°C | Modèle Langmuir | | | Modèle Freundlich | | | Modèle Temkin | | |
|-----|-----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Q _L | K _L | R ² | N | K _f | R ² | b _T | K _T | R ² |
| 21 | 86.43 | 50.87 | 0.98439 | 0.19764 | 95.462 | 0.87515 | 169.8 | 654.46 | 0.86301 |

Les formes linéaires des isothermes sont représentées sur les figures III.26, III.27, III.28. Les différents paramètres des isothermes sont regroupés dans le tableau III.9 . Le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir est le plus proche de 1 par rapport à celui du modèle Freundlich ou Temkin. Donc on peut conclure effectivement que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'isotherme d'adsorption du Vert Malachite sur le charbon actif.

CHAPITRE III

III.12 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du Vert Malachite

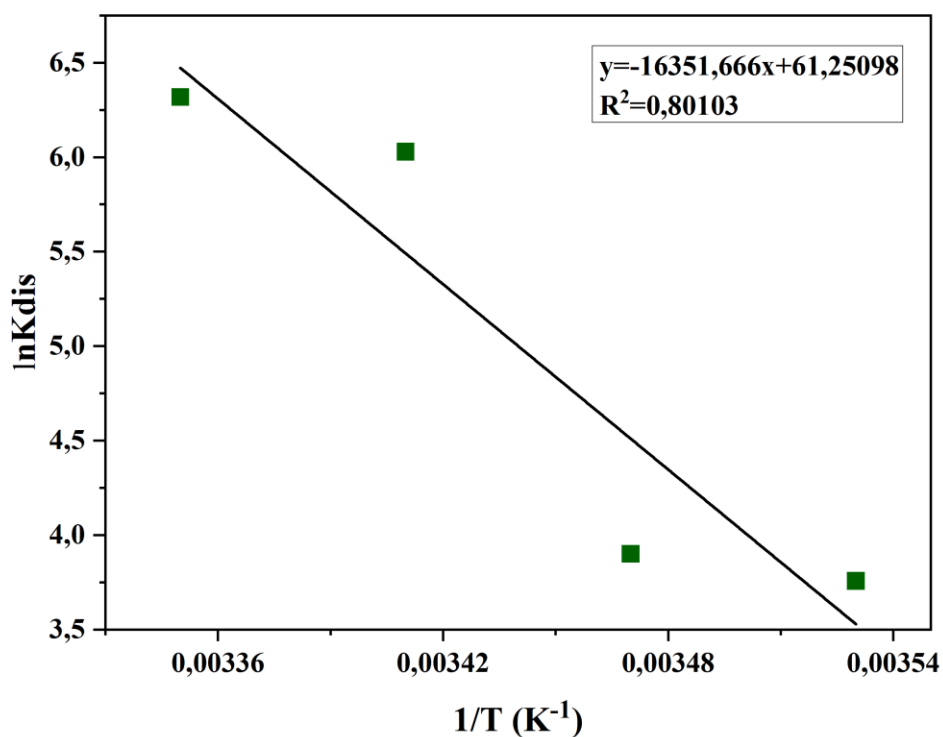


Figure III.29 : Représentation du $\ln K_{dis}$ en fonction de $1/T$.

Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques caractérisant l'adsorption du Vert Malachite.

| ΔS° (J.K.mol) | ΔH° (KJ/mol) | T(K) | T(K) | T(K) | T(K) |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 509.24 | 135.94 | 283.15 | 288.15 | 293.15 | 298.15 |
| | | ΔG° (KJ/mol) | ΔG° (KJ/mol) | ΔG° (KJ/mol) | ΔG° (KJ/mol) |
| | | -8.251 | -10.797 | -13.343 | -15.89 |

Nous constatons aussi que l'adsorption du Vert Malachite est un processus endothermique, spontané par les valeurs respectives de ΔH° et ΔG° par contre la valeur positive de ΔS° indique que le processus est accompagné d'un désordre moléculaire.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce mémoire de Master nous avons préparé et caractérisé un adsorbant à base de caroube on l'a modifié chimiquement et ceci en vue de l'appliquer comme un support dans l'adsorption d'un colorant anionique Rouge Téton et cationique Vert de Malachite.

Préalablement, nous avons préparé cet adsorbant dans les conditions opératoires suivantes: Un rapport d'imprégnation **Rim=50/50** (caroube brute / volume de H₃PO₄ 65%), un temps de carbonisation **1h** Une température de carbonisation **500°C**.

Les spectres IR et DRX ont bien montré les caractéristiques de notre charbon actif et le rôle de l'imprégnation et de la carbonisation dans la modification de la surface spécifique, ces analyses ont aussi montré l'adsorption du Rouge Téton et Vert Malachite sur notre charbon actif.

Deuxièmement, des essais d'adsorption du Rouge Téton et Vert Malachite sur le charbon actif ont été réalisées sous l'influence de différents paramètres tels que la masse de l'adsorbant, le pH de la solution du colorant, la température, la vitesse de l'agitation, la force ionique et le temps de contact Les résultats de notre étude ont montré que pour les deux colorants Rouge télon et Vert Malachite des rendements presque égo à 100% ceci est dû à la valeur élevée de la surface spécifique de notre charbon actif déterminée par **BET**, mais nous notons cependant les conditions adéquates.

Pour le Rouge Téton

- Une masse d'adsorbant m=140mg
- Un pH acide égal à 2
- Une vitesse d'agitation non nulle
- Une concentration de 1mol/l de NaCl pour une masse d'adsorbant égal à 50mg pour 140mg pas d'effet
- Un temps d'équilibre de l'adsorption compris entre **15 min et 225 min**

Une étude de la cinétique d'élimination Rouge Téton a été effectuée à trois concentrations: 100, 200, 400 mg/L. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a donné une meilleure description de l'adsorption du rouge télon sur le charbon actif avec un coefficient de corrélation R² supérieur à **0.99**. La modélisation des isothermes a montré que l'isotherme de Temkin est le mieux adapté. Le processus d'adsorption est endothermique et spontané pour les différentes températures avec augmentation du désordre moléculaire indiqué par la valeur de l'entropie.

Conclusion Générale

Pour le Vert Malachite

- Pour une masse supérieure à 5mg le rendement est presque à 100%
- Pour un pH basique égal à 10
- Pour une vitesse d'agitation entre 100 et 500rpm
- Pour une température entre 30°C et 50°C le rendement est de 100%
- Pour une concentration de 0.1mol/l
- Un temps d'équilibre de l'adsorption compris entre **75 min et 180 min**
-

Une étude de la cinétique d'élimination du Vert Malachite a été effectuée à trois concentrations 10, 25, 50 mg/L. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a donné une meilleure description de l'adsorption du Vert Malachite sur la caroube activée avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à **0.99**. La modélisation des isothermes a montré que l'isotherme de Langmuir est le mieux adapté. Le processus d'adsorption est endothermique et spontané pour les différentes températures avec une augmentation du désordre moléculaire.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] L. Touati, (2020). Cours de pollution des eaux, Université Frères Mentouri Constantine 1
- [2] S.Rebouh, (2017). Impact de la pollution de l'air provoquée par la cimenterie TAHAR DJOUAD sur la santé publique et le cadre bâti-cas de hamma Bouziane, in: U.M. Constantine. (Ed.) Mémoire de magister.
- [3] D. Pan, H. Chen, N. Zhang, F. Kong, (2023). Do livestock environmental regulations reduce water pollution in China?, *Ecological Economics*, 204 107637.
- [4] L. Pasquini, T. Gorner, J.-F. Munoz, M.-N. Pons, V. Boiteux, X. France, P. De Donato, , (2011). Polluants émergents issus de l'activité domestique dans les eaux urbaines, L'eau s'invite dans le «smart grid» Mise en conformité DERU: 74 stations prioritaires 26.
- [5] N. Alane, (2007). Récupération des composants des catalyses ZNO/Al₂O₃ Fe₂O₃/et R62 PT-RE/Al₂O₃ par lixiviation., Université de Annaba-Badji.
- [6] O. Khelifi, M. Ikram, Y. M, M. Nacef, A. Affoune, (2018). Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue, 36 145-156.
- [7] A. Assaad, (2014) Pollution anthropique de cours d'eau: caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux, Université de Lorraine., Thèse de doctorat en Génie des Procédés.
- [8] L. Xiao, J. Liu, J. Ge, (2021), Dynamic game in agriculture and industry cross-sectoral water pollution governance in developing countries, *Agricultural Water Management*, 243, 106417.
- [9] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231 113160.
- [10] S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine, (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels, *Comptes Rendus Chimie*, 9 1314-1321.

Références Bibliographiques

- [11] D.D.E.P. Agency (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- [12] H. Ben Mansour, D Dridi, D. Barillier, L. Chekir Gherida, R. Mosrati, (2011), Les colorants textiles sources de contamination de l'eau, Revue des sciences de l'eau.
- [13] F. Guitouni (2017). Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs à base de la montmorillonite modifiée, Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs à base de la montmorillonite modifiée, université de Tlemcen.
- [14] D. R. Derouani, (2011) Traitement des colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation Avancée (POA), Université sciences et technologies de Lille et Ibn Badais de Mostaganem.
- [15] B. Pernet-Courcier, (2008). Influence de la matière Organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine un milieu sous forte pression urbaine, Université de Paris.
- [16] N. Maref, (2020). Traitement et épuration des eaux, Université Sidi bel abbes.
- [17] M. Larakeb, (2015). Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation Université de Biskra.
- [18] D.B. Belkacem, Cours, (2021). Traitement des eaux usées de Master 1 chimie de l'environnement.
- [19] L. Oligny, (2014). Procédé hybride membranaire pour l'eau potable, étude du colmatage de membranes basse pression suite à un prétraitement au charbon actif en poudre, École Polytechnique de Montréal.
- [20] N.C.] S. Ouikene, (2015). Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive in: N. Chemeur (Ed.), Université TiziOuzou.
- [21] D.M. Ruthven, (1984). Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons.

Références Bibliographiques

- [22] L.K. S. Zegga, (2018). Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif, Université de Khemis Miliana.
- [23] N. Sedira, (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, University of Souk Ahras.
- [24] S.H. A. Haneche (2017). Evaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale, Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi.
- [25] S.K. D. Belaid (2017). Préparation des matériaux biosorbants, caroube cultivée et sauvage. Application dans le traitement d'une solution aqueuse d'un colorant textile BC Université Tizi-ouzou.
- [26] X. Guo, J. Wang, (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling, Journal of Molecular Liquids, 288 111100.
- [27] F.Z. Batana, T. Mohamed Benabdallh, A. Guibadj, (2019). Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée, 05 1113-1120.
- [28] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafaia, N. Aarab, M. Bazzaoui, A. Albourine, (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline, Journal of Materials and Environmental Science, 6 1049-1059.
- [29] S. Azizian, S. Eris, L.D. Wilson, (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution, Chemical Physics, 513 99-104.
- [30] M. Matouq, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyeh, M.Q. Al Syouf, (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3 775-784.
- [31] F.G. S. Sahnoun, (2019). Essais de germination des graines de caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) par l'utilisation des effluents secondaires de la STEP Est de Tizi-Ouzou, Université Mouloud Mammeri.

Références Bibliographiques

- [32] N.Borsali, (2011). Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes, Université Tlemcen.
- [33] M.B. A. Zegeur, (2020). Le caroubier en Algérie: Valorisation et perspectives, Mémoire de master, in: U.m. boudiaf-m'sila.
- [34] B. Mekidiche, L. Bouchenaki (2021). Préparation et caractérisation d'un matériau utilisé dans la dépollution des eaux, Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) BP 119, 13000 Tlemcen -Algérie.
- [35] M. Rahman, M. Awang, M. Shajahan, K. Yunus, F. Miskon, M.R. Karim, (2014). Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation and Its In Vitro Adsorption Efficacy Tests for Paraquat, Wulfenia Journal, 21.
- [36] Y. Guo, Q. Wang, (2022). Fabrication and Characterization of Activated Carbon from Phyllostachys edulis Using Single-Step KOH Activation with Different Temperatures, Processes, 10, 1712.
- [37] M.M. Bradford, (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding, Anal Biochem, 72, 248-254.
- [38] J.F.W. Herschel, (2013). On the Absorption of Light by Coloured Media and on the Colour of the Prismatic Spectrum Exhibited by Certain Flames, P. Neill.1823.
- [39] M. Khan, A. Sarwar, (2007). Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents, Surface Review and Letters (SRL), 14, 461-469.
- [40] P.R. Griffiths, Fourier transform infrared spectrometry, Science, 222 (1983) 297-302.
- [41] B.D. Cullity, and Stock, S. R, (2001). Elements of X-Ray Diffraction.
- [42] M. Hassaan, A. (2017) .El Nemr, Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review, American Journal of Environmental Science and Engineering, 1, 64-67.

Références Bibliographiques

- [43] M. KHENFOUSSI, C. Boulghiti (2019). Dépollution des eaux usées par un biosorbant, Université Ahmed Draïa Adrar.
- [44] D.R. Doerge, M.I. Churchwell, T.A. Gehring, Y.M. Pu, S.M. Plakas, (1998). Analysis of malachite green and metabolites in fish using liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 12, 1625-1634.
- [45] R.M.C. Viegas, A.S. Mestre, E. Mesquita, M. Campinas, M.A. Andrade, A.P. Carvalho, M.J. Rosa, (2020). Assessing the applicability of a new carob waste-derived powdered activated carbon to control pharmaceutical compounds in wastewater treatment, *Science of The Total Environment*, 743, 140791.
- [46] C. Christou, A. Agapiou, R. Kokkinofta, (2018). Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin, *Journal of Advanced Research*, 10, 1-8.
- [47] M. Bounaas, A. Bouguettoucha, D. Chebli, J.M. Gatica, H. (2021). Vidal, Role of the wild carob as biosorbent and as precursor of a new high-surface-area activated carbon for the adsorption of methylene blue, *Arabian journal for science and engineering*, 46, 325-341.
- [48] F. Güzel, H. Saygılı, G. Akkaya Saygılı, F. Koyuncu, (2015). New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling, *Journal of Molecular Liquids*, 206, 244-255.
- [49] L. Boukli-hacene, (2022). Cours Analyse structurale Master 2 chimie de l'environnement, Université de Tlemcen.
- [50] N. Hoda, E. Bayram, E. Ayranci, (2006). Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 344-351.

Références Bibliographiques

- [51] G. Crini, , C. Robert, F. Gimbert, B. Martel, O. Adam , F. De Giorgi , et al. (2007). The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters J Hazard Mater.
- [52] A. Arroussi , S. Kara Slimane , A. Benosman , S. Bensaha, (2014). Traitement des eaux usées par des adsorbants à base du chitosane
- [53] K. Kuśmierk, A. Świątkowski, (2015). The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 116, 261-271.
- [54] B.H.Hameed, A.A. Ahmad, N. Aziz, (2007). Isotherms, kinetics and thermodynamics of acide dye adsorption on activated palm ash, Chemical Engineering Journal, 133, 195-203.
- [55] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, Dyes and Pigments, 77, 16-23.
- [56] G. Akkaya, İ. Uzun, F. Güzel, (2007), Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin, Dyes and Pigments, 73 (2007) 168-177.
- [57] H. Djidjelli, A. Derguaoui, S. Hachemi, (2019). Préparation et caractérisation d'un bio polymère Galactomannane à partir de la caroube de la région de Bejaia, Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

Résumé

Résumé

L'application des matériaux en tant qu'adsorbants dans le traitement des eaux résiduaires a suscité une attention considérable ces dernières années. Dans ce travail nous avons synthétisé un adsorbant à base de caroube pour des fins environnementales (élimination des colorants par adsorption). Les conditions optimales pour les deux colorants étudiés sont: Pour le Rouge Télon, une masse de 140mg, un pH acide égal à 2, une température de 50°C, une vitesse d'agitation non nulle, une concentration de 1mol/l de NaCl (pour une masse d'adsorbant égale à 50mg pour 140mg pas d'effet), un temps d'équilibre de l'adsorption compris entre 15min et 225min. Pour le Vert Malachite, une masse supérieure à 5mg, un pH basique égal à 10, une vitesse d'agitation entre 100 et 500rpm, une température entre 30°C et 50°C une concentration de 0.1mol/l, un temps d'équilibre compris entre 75min et 180 min. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a donné la meilleure description pour les deux colorants. La modélisation des isothermes a montré que l'isotherme de Temkin est le mieux adapté pour le Rouge Télon et Langmuir pour le Vert Malachite Le processus d'adsorption pour les deux adsorbats est endothermique, spontané pour les différentes températures avec augmentation du désordre moléculaire indiqué par la valeur de l'entropie.

Mots clés: Adsorption ,Rouge Télon , Vert Malachite , Caroube (fruit de Ceratonia Siliqua L) .

Abstract

The application of materials as adsorbents in wastewater treatment has received considerable attention in recent years. In this work we synthesized a carob-based adsorbent for environmental purposes (elimination of dyes by adsorption). The optimal conditions for the two dyes studied are: For Telon Red, a mass of 140mg, an acid pH equal to 2, a temperature of 50°C, a non-zero stirring speed, a concentration of 1mol/l of NaCl (for an adsorbent mass equal to 50mg for 140mg no effect), an adsorption equilibrium time of between 15min and 225min. For Malachite Green, a mass greater than 5mg, a basic pH equal to 10, an agitation speed between 100 and 500rpm, a temperature between 30°C and 50°C, a concentration of 0.1mol/l, a equilibrium time between 75min and 180 min. The pseudo-second-order kinetic model gave the best description for both dyes. Modeling of the isotherms showed that the Temkin isotherm is best suited for Telon Red and Langmuir for Malachite Green the adsorption process for both adsorbates is endothermic, spontaneous for the different temperatures with increasing molecular disorder indicated by the value of entropy.

Key words: Adsorption ,Telon Red, Malachite Green, Carob (fruit of Ceratonia Siliqua L) .

ملخص

تطبيق المواد كمتز لمعالجة مياه الصرف تلقى اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة. في هذا العمل، قمنا بتصنيع ممتز ماص قائم على الخروب لأغراض بيئية (إزالة الأصباغ عن طريق الامتزاز). الظروف المثلى للصبغتين المدروسة هي: بالنسبة للأحمر تيلون، كتلة تساوي 140 ملغ، درجة الحموضة تساوي 2، درجة حرارة 50 درجة مئوية، سرعة التحريك غير الصفري، تركيز 1 مول/لتر ووقت توازن الامتزاز يتراوح بين 15 و 225 دقيقة. أما بالنسبة للأخضر المالاكايت، كتلة أكبر من 5 ملغ، درجة حموضة قاعدية تساوي 10، سرعة التحريك بين 100 و 500 دورة في الدقيقة، درجة حرارة بين 30 و 50 درجة مئوية، تركيز 0.1 مول/لتر، ووقت توازن يتراوح بين 75 و 180 دقيقة. نموذج السرعة الكينونية الزائفة من الأمر الثاني أعطى أفضل وصف للصبغتين. وقد أظهر نمذجة الإزاحة أن الإزاحة طبقه Temkin هي الأنسب للأحمر تيلون و Langmuir للأخضر المالاكايت. عملية الامتزاز لكلا المادتين هي عملية مسترشدة، وتحدث بزيادة الفوضى الجزيئية كما يشير قيمة الإنتروبي.

الكلمات الرئيسية: الأحمر تيلون، الأخضر المالاكايت، الامتزاز، الخروب (ثمرة سيرا تونيا سيليك)