

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'Environnement

Titre

**Valorisation d'un déchet agricole dans la dépollution
d'eau contaminée par colorants cationique
(Basic Fuchsin)**

Présenté par

ADOUANE AKRAM

Devant le jury composé de

Président : Mr. Nedjar Zohir

Encadreur : M^{elle}. Boutamine Zineb

Examineur : M^{me}. Djebabra Sihem

Année universitaire 2016-2017

Dédicace

Avec tout respect et amour, je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents pour tous ce qui ont fait durant toute ma vie.

À mes frères Aymen et Adem et mes adorable sœurs Amira et Amani.

À mes frères :

Fares, Chames Eddine, Mohamad, Yazid, Lotfi, Aymen, Abderrahmane, Azzedine

À mes chers amis

Saci , Chamse Eddine , Ziane , Azzedine , Amine , Ilyas

A ma famille ADOUANE.

À tous mes amis et la promotion de Master 2016- 2017.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je tiens à remercier notre encadreur **M^{elle} Boutamine Zineb** Maitre-assistant- B, pour ses précieux conseils et aide durant toute la période de ce travail.

J'adresse mes remerciements au membre du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Président : **Mr. Nedjar Zohir** et Examineur : **M^{me}. Djebabra Sihem** .

Je remercie vivement **M^{me} Radya Naili**, Responsable de laboratoire de chimie industrielle, faculté science et technologie, université **M_{ed} kheidar biskra . 'Ilyas'** et les filles **Zobida, Asma**, des ingénieurs au laboratoire de chimie industrielle faculté science et technologie, université **M_{ed} kheidar biskra**, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je remercie avec toute la suprême sincérité tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à terminer et réaliser ce mémoire, je voudrais aussi remercier tous les enseignants du département de chimie industrielle.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية احتجاز الصبغ بالفوشين الأساسي من قبل جذع التمور، و تأثير بعض العوامل التجريبية الفيزيائية و الكيميائية على امتزاز (BF) على مكثف (جذع التمور) التي تتم دراستها و مناقشتها .
زيادة تركيز المادة الممتزة (BF) يؤدي الى زيادة في عملية الادمصاص، يزداد مردود الامتزاز للمادة الممتزة (BF) مع زيادة كتلة جذع التمور او المكثف و معدل الاثارة .
كما قمنا بدراسة العديد من المعايير المختلفة على سبيل المثال، تأثير درجة الحرارة، وتأثير درجة الحموضة، وتأثير كلوريد الصوديوم المضافة، وتأثير المصفوفة الطبيعية.
الكلمات المفتاحية: الامتزاز - مكثف - الفوشين الأساسي - المصفوفة الطبيعية - جذع التمور

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la rétention du Basic Fuchsin (BF) par les tiges de dattes, les effets des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du BF sur l'adsorbant (Tige des Dattes) étaient examinés. L'augmentation de la concentration du BF entraîne un accroissement de l'adsorption. Le Rendement d'adsorption du BF augmente avec l'augmentation de la masse de tige des dattes ainsi que la vitesse d'agitation. L'étude d'autres paramètres tels que l'effet de température, effet de pH, effet de l'additif de NaCl, ainsi que l'effet des matrices naturelles.

Mots clé : Adsorption, adsorbant, Basic Fuchsin, matrice naturelle, tiges de dattes

Abstract

The purpose of this work is to study the retention of Basic Fuchsin (BF) by date stems, the effects of physicochemical parameters on the adsorption of BF on the adsorbent (Dats stem) were examined. Increasing the BF concentration leads to an increase in adsorption. The BF adsorption efficiency increases with increasing stem mass of dates as well as stirring speed. The study of other parameters such as temperature effect, pH effect, effect of NaCl additive, as well as the effect of natural matrices.

Key words: Adsorption, adsorbent, Basic Fuchsin, natural matrix, date stems.

Liste des tableaux

	Tableau	Page
Tableau.II.1 :	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	17
Tableau II.2 :	Taux de fixation sur textile pour différentes classes de colorants	22
Tableau III.1 :	Caractéristiques du Basic Fuchsin	27

Liste Des Figures

Figures	Page
Figure I.1 : Modèle d'adsorption en monocouche	9
Figure I.2 : Modèle d'adsorption en multicouches	9
Figure.I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité	12
Figure II.1 : Structure chimique d'un colorant azoïque.	18
Figure II.2 : Structure chimique d'un colorant anthraquinone.	18
Figure II.3 : Structure chimique d'un colorant indigoïdes.	18
Figure II.4 : Structure chimique du Bleu Capri.	19
Figure II.5 : Structure chimique du rouge Congo.	20
Figure II.6: Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères 1:2.	20
Figure III.1.a : Structure chimique du Basic Fuchsin	27
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de basic fuchsine	39
Figure III.3 : Spectrophotomètre UV Visible	30
Figure III.4 : Agitateur (VELP Scientifica)	30
Figure III.5 : Nahita (SENTRIFUGE MODEL 2698)	31
Figure III.6.a : Tige des dattes avant broyage	32
Figures III.6.b : lamelles des tiges de dattes	32
Figure III.7 : Effet de concentration initiale sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($V= 500$ tr/min, $r =1$ g/L, $T= 20^{\circ}\text{C} \pm 2$, $\text{pH} = 5.9$)	33
Figure III.8 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($C_0 = 3$ mg/L, $V= 500$ tr/min, $T= 20^{\circ}\text{C} \pm 2$, $\text{pH} = 5.9$)	34
Figure III.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, $T= 20^{\circ}\text{C} \pm 2$, $\text{pH} = 5.9$)	35
Figure III.10 : Effet du pH initial sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, $T= 20^{\circ}\text{C} \pm 2$)	36
Figure III.11 : Effet de la température sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, $\text{pH}= 5.9$)	37
Figure III.12 : Effet des chlorures de sodium sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, $\text{pH}= 5.9$)	38
Figure III.13 : Effet des matrices naturelles sur la rétention du Basic Fuchsin Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, $\text{pH}= 5.9$)	39

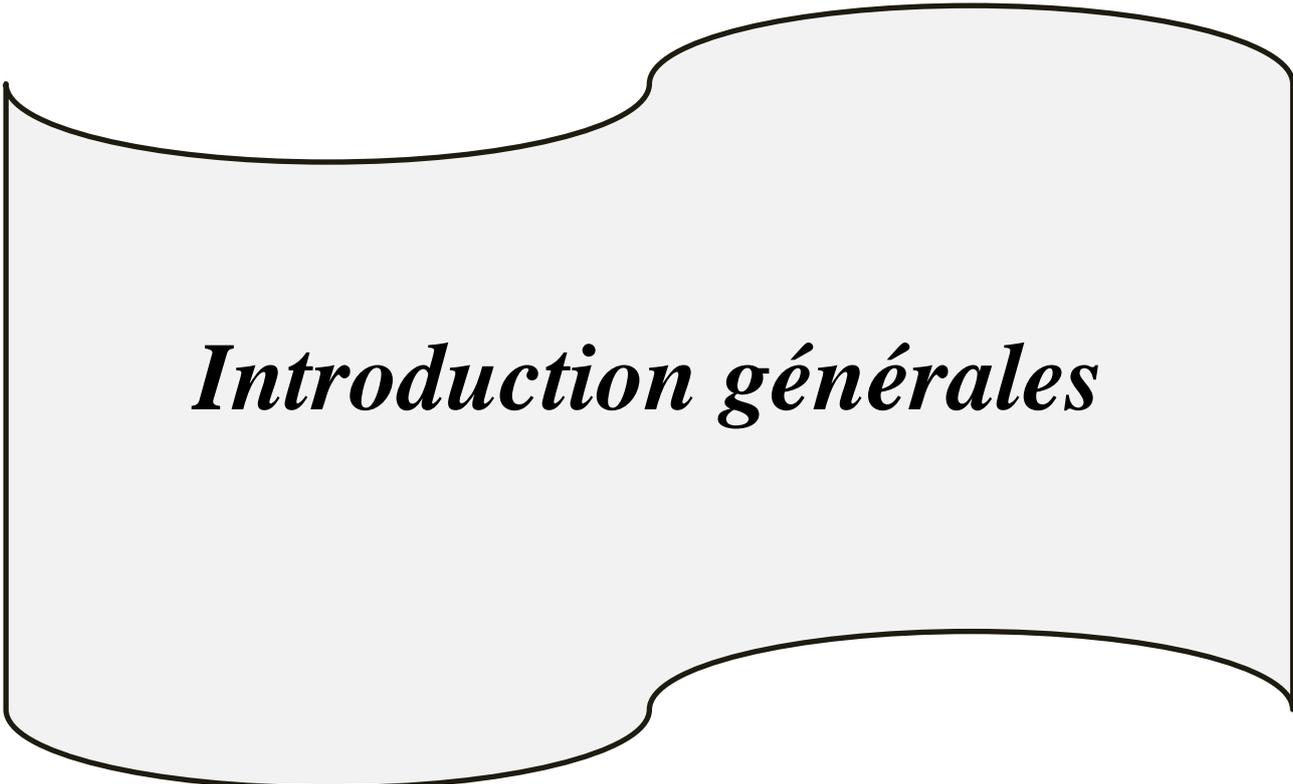
Sommaire

Chapitre	Page
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction Générale	1
Référence	2
Chapitre I : Notion théorique sur l'adsorption	
Introduction	3
I.1. Aspect théorique de l'adsorption	4
I.2.Types d'adsorption	4
I.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)	4
I.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)	4
I.3.Types d'adsorbants	5
I.3.1.Charbons actifs	5
I.3.2. Adsorbants minéraux	5
I.3.2.1. L'argile	5
I.3.2.2. La zéolithel	5
I.3.2.3. L'alumine activée	6
I.3.2.4. Le gel de silice	6
I.3.3. Adsorbants à base de polymère	6
I.4.Isothermes d'adsorption	7
I.4.1. Modèle d'isotherme d'adsorption	7
I.4.1.1. Modèle de Langmuir	8

I.4.1.2. Théorie de BET	9
I.4.1.3. Modèle de Freundlich	10
I.5. Transports dans les adsorbants	11
I.5.1. Mécanismes de transport	11
I.6. Critères du choix d'un adsorbant	13
Conclusion	14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	15 – 16
Chapitre II : Les Colorants	
II.1. Définition des colorants	17
II.2. Classification des colorants	17
II.2.1. Classification chimique des colorants	17
II.2.1.1. Colorants azoïques	18
II.2.1.2. Colorants anthraquinoniques	18
II.2.1.3. Colorants indigoïdes	18
II.2.2. Classification tinctoriale	19
II.2.2.1. Colorants basiques ou cationiques	19
II.2.2.2. Colorants acides ou anioniques	19
II.2.2.3. Colorants à complexe métallique	20
II.2.2.4. Colorants réactifs	21
II.3. L'utilisation des colorants	21
II.4. Rôle des colorants	21
II.5. TOXICITE DES COLORANTS	22
II.6. traitements des colorants	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24 – 25

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.1 Matérielle et méthodes	27
III.1.1 Le colorant (basic fuchsine)	27
III.1.2 Préparation du solution du colorant Basic Fuchsine	28
III.1.3 Les cinétiques d'adsorption	28
III.1.4 Spectrophotomètre UV Visible	29
III.1.5. Agitateur magnétique	30
III.1.6 Centrifugeuse Nahita (SENTRIFUGE MODEL 2698)	30
III.1.9 Tige des dattes (l'adsorbant)	31
III.2 Résultats et discussions	32
III.2.1 Effet de concentration	32
III.2.2 Effet de Rapport (masse du adsorbant)	33
III.2.3 Effet de Vitesse d'agitation	34
III.2.4 Effet de pH	35
III.2.5 Effet de Température	36
III.2.6 Effet d'additif (NaCl)	37
III.2.7 Effet de matrice naturelle	38
Références	40
Conclusion générale	41



Introduction générales

Introduction générale

L'eau est un des quatre éléments constituant de notre planète terre. Cette eau, essentielle pour le développement des organismes vivants, n'est pas directement utilisable par le genre humain. En effet, 97 % de cette eau, constitutive des mers et océans, est salée. Une grande portion du reste fait partie des glaciers, des régions polaires et des eaux souterraines. Ainsi, seulement 1 % de la masse de l'eau terrestre, peut être utilisée immédiatement par l'homme pour sa consommation et ses activités. [1]

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels (textile, papier, cuir, alimentaire...) [2]. L'industrie des colorants un marché économique en plein expansion considérable, mais aussi une source potentielle de pollution souterraine et atmosphérique.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Le mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre s'intéresse à l'aspect théorique de l'adsorption, et les types d'adsorption et d'adsorbat, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique, les isothermes d'adsorption, les mécanismes de transport et les critères du choix d'un adsorbant.

Le deuxième chapitre, concerne des généralités sur les colorants, leur toxicité et le traitement des rejets colorés.

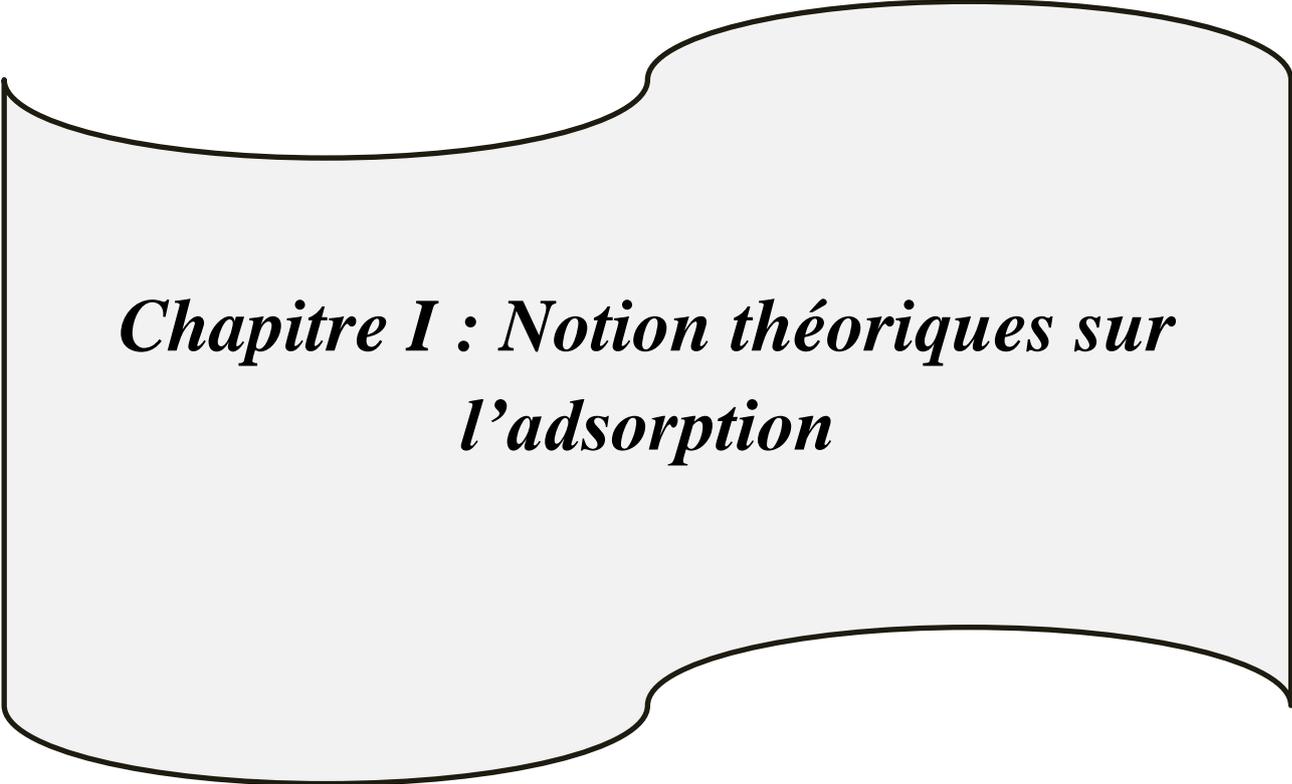
L'étude expérimentale de l'adsorption de colorant cationique (Basic Fuchsin) sur les tiges des dattes fera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH initial, la masse de l'adsorbant, la température, la concentration initiale du colorant, l'additif (NaCl), vitesse d'agitation, et nous terminons par une conclusion générale.

Références

- [1] S. FASSI, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle (LMD), Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène, Université Constantine 1, 28 mai 2014.

- [2] F.A. Batzias et D.K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217, (2007).

- [3] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 (2012) 9-14.



***Chapitre I : Notion théoriques sur
l'adsorption***

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [1].

I.1. Aspect théorique de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur.

Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [2].

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique. L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relevé de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [1].

I.2. Types d'adsorption

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

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type

d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [3]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [4].

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

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [3]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible) [5]. La physisorption est rapide et réversible.

I.3.Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

I.3.1.Charbons actifs [6]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

I.3.2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

I.3.2.1. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

I.3.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [7].

I.3.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [8].

I.3.2.4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [9].

I.3.3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du di vinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de di vinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m²/g [10].

I.4. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [11]. La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [11].

I.4.1. Modèle d'isotherme d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées [1].

I.4.1.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir [12] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

b : le rapport de constantes de vitesse d'adsorption et désorption. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption. La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [13]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

• Selon la représentation de Weber [14] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ ou $C_e/q_e = f(C_e)$, une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b . La théorie de Langmuir implique en fait :

- ✓ L'existence de sites définis d'adsorption;
- ✓ Une et une seule entité adsorbée par site;
- ✓ Une énergie d'adsorption constante;
- ✓ L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai (la **Figure I.1**). La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel R_L de Hall [15] et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque

$R_L = 1$, défavorable pour $R_L > 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

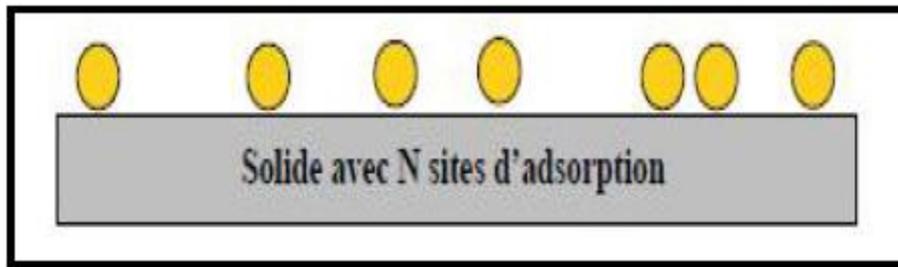


Figure I.1 : Modèle d'adsorption en monocouche [16]

I.4.1.2. Théorie de B.E.T

Pour généraliser la théorie de Langmuir; Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (la Figure I.2) [16].

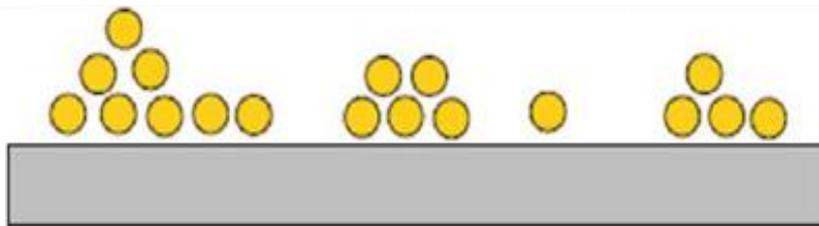


Figure I.2 : Modèle d'adsorption en multicouches [16]

I.4.1.3. Modèle de Freundlich

Freundlich [17] avait remarqué que souvent la tension superficielle σ en fonction de la concentration C_e pour un corps dissous est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha \cdot C_e^{1/n} \quad \text{avec } n > 1$$

Soit $\sigma = f(C_e)$

En dérivant cette équation, on obtient $d\sigma / dC_e$, qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$\Gamma = K. (C_e/R. T). \alpha. C_e^{[(1/n)-1]}$$

D'où :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} = \frac{x}{m}$$

K_F et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé. Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté. Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît. Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées. La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

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

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$. D'après Halsey [18] :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables; ainsi $\ln(q_m)$ est la valeur extrapolée de $\ln(q_e)$ pour $C=C_0$.

I.5. Transports dans les adsorbants

Les impacts des cinétiques d'adsorption sur les performances des procédés d'adsorption sont généralement moins importants que ceux des propriétés thermodynamiques (sauf dans le cas des procédés basés sur des sélectivités cinétiques). Il reste cependant nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. Notons par ailleurs que

la maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés d'adsorption industriels. Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques *microscopiques*, telles que les méthodes basées sur la RMN (résonance magnétique nucléaire) et sur la diffusion de neutron, et des techniques macroscopiques basées sur le calage des réponses dynamiques des systèmes d'adsorption soumis à des variations de pression/concentration/température [19]. Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques.

I.5.1. Mécanismes de transport [20]

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories :

- **les adsorbants homogènes** dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain.
- **les adsorbants hétérogènes** à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules. Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites, les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes (la Figure I.3) :

- **transfert de masse externe (résistances de surface)** : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- **transferts de masse internes macroporeux** : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ;
- **transferts de masse internes microporeux** : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) ;

- **cinétique d'adsorption intrinsèque** : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

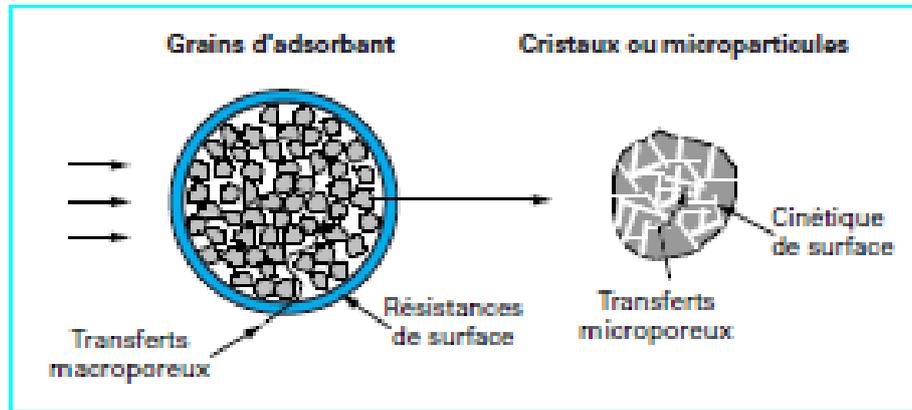


Figure I.3 : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité [20]

La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport. Pour un grain d'adsorbant homogène, la cinétique d'adsorption globale est déterminée par le transfert de masse externe et des transferts en parallèle de la phase fluide dans les micropores et de la phase adsorbée le long des surfaces d'adsorption.

I.6. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités.

- La surface spécifique ;
- La distribution de tailles des grains ;
- Le facteur de forme ou de rugosité ;
- La distribution des tailles de pores.

Chacun de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique, la surface spécifique mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.

La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés

Chapitre I : Notion théoriques sur l'adsorption

mécaniques du solide, en particulier sa résistance. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [21].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines.

Références

- [1] N. Sedira, mémoire de magistère, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes , Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras , 2012-2013
- [2] P. Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.
- [3] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [4] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [5] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [6] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 4 (1952) 259-269.
- [7] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des Echanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).
- [8] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.
- [9] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).
- [10] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon Materials, Available online at www.sciencedirect.com, (2004) 42, 83, 94.
- [11] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
- [12] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4ème Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [13] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc Using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research. 36 (2002) 2304-2318.

- [14] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd Edition. (1981).
- [15] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [16] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.
- [17] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Memoire de fin d'étude, Uuniversité Mentouri à Constantine. (2004).
- [18] H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) 385-471.
- [19] Kärger (J.) et Ruthven (D.M.). – Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids . John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [20] L-M. SUN, F. MEUNIER, Adsorption, Aspects théoriques , Technique d'ingénieur , Dossier délivré pour BIBLIOTHEQUE CENTRALE, 28/11/2008.
- [21] S.E.Chitour, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger, 1981.



Chapitre II : Les colorants

Chapitre II : Les colorants

II.1. Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [1].

- **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) et l'intensité du maximum d'absorption.

Le Tableau II.1 illustre les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [2,3].

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 (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.2. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [1,4].

II.2.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

II.2.1.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les biasazoïques et les polyazoïques (La Figure II.1) [5].

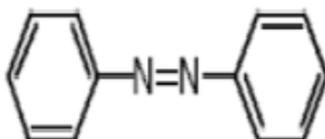


Figure II.1 : Structure chimique d'un colorant azoïque.

II.2.1.2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (La Figure II.2) [6].

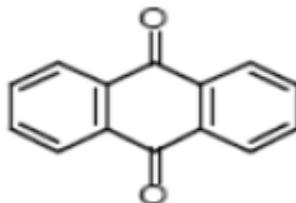


Figure II.2 : Structure chimique d'un colorant anthraquinone.

II.2.1.3. Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (La Figure II.3) [7].

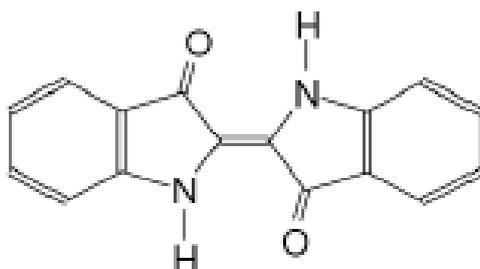


Figure II.3 : Structure chimique d'un colorant indigoïdes.

II.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (La Figure II.4) [8].

II.2.2.1. Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [9]. Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (La Figure II.4) [10].

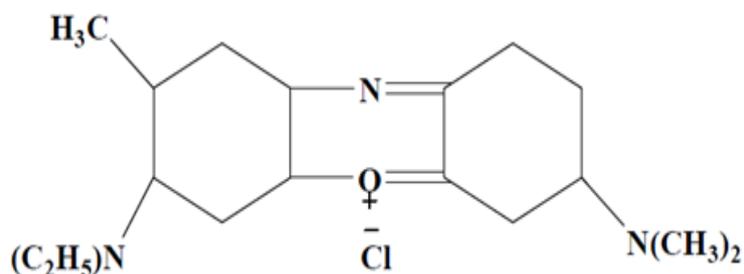


Figure II.4 : Structure chimique du Bleu Capri.

II.2.2.2. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [11] et sa formulation représente dans la Figure (II.5).

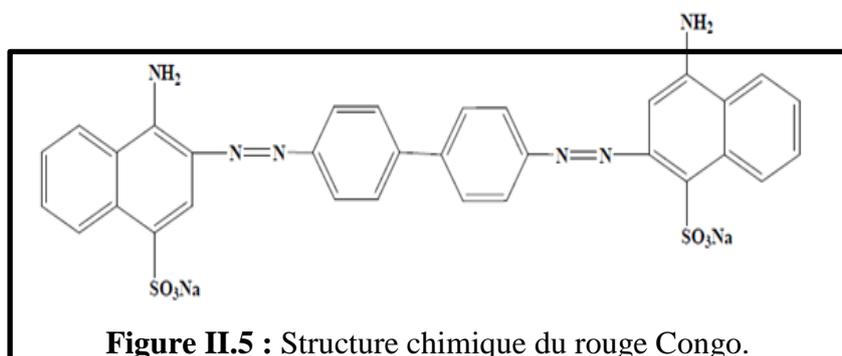


Figure II.5 : Structure chimique du rouge Congo.

II.2.2.3. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traité avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [10]. Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [12] et sa formulation représente dans la Figure (II.6).

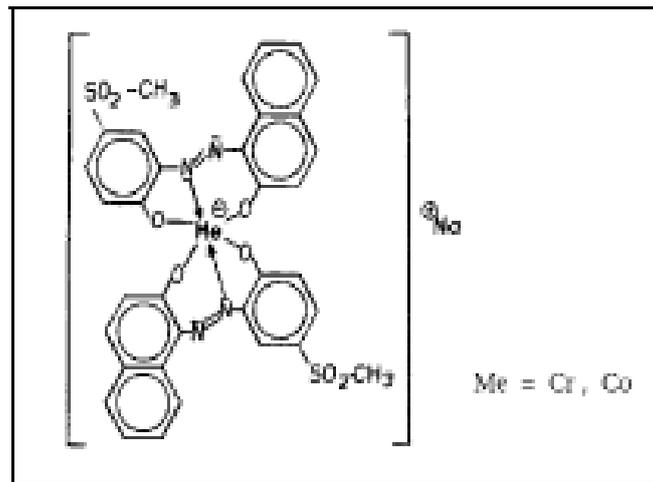


Figure II.6: Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2.

II.2.2.4. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [13].

II.3. L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme : Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [10].

II.4. Rôle des colorants

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment; la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- pour assurer l'uniformité de la couleur.
- pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [14].

II.5. Toxicité des colorants

Depuis la moitié du dix-neuvième siècle les chercheurs ont synthétisé de milliers de colorants correspondants à la teinte des différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse.

Les expériences réalisées sur des animaux ont révélé que nombreux sont les colorants toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par action du vent, infiltration des colorants dans les nappes phréatiques ou par la chaîne alimentaire. L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque des cancers [15].

En plus du problème de la toxicité que posent les colorants dans l'industrie textile, s'ajoute le problème de leur élimination soit par traitement physico-chimique ou biologique à cause de leur non biodégradabilité.

II.6. Traitements des colorants

Durant les différentes étapes de teinture, des quantités importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (le Tableau II.2), d'où la nécessité d'une technique de dépollution adaptée.

Tableau II.2 : Taux de fixation sur textile pour différentes classes de colorants [16,17]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
de cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, doit conduire à la conception d'une chaîne de traitement pour assurer l'élimination de la pollution par étapes successives :

1. la première étape consiste à des prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide afin d'éliminer la pollution insoluble.
2. en deuxième étape, les techniques de dépollution intervenant couramment dans les industries textiles d'après Barclay et al. [18] et Kurbus et al. [19] se divisent en trois types :

a) traitement biologique

- traitement aérobie et traitement anaérobie.

b) traitement physique

Chapitre II : Les colorants

- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'adsorption (sur charbon actif, zéolithe,...etc.), l'osmose inverse, la filtration, ou l'incinération.

c) traitement chimique

- l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂...etc.), la réduction (Na₂S₂O₄), les méthodes complexo-métriques ou les résines échangeuses d'ions.

Références

- [1] M. Chouat, F. laboubi, Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [2] E. Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.
- [3] D. Chebli, Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, 18/02/2012.
- [4] A. Ben Aissa, Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-, 2010/2011.
- [5] S. Guettari, K. Benkhatou , Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [6] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l'université Paris-Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.
- [7] A. Bengrine, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane- Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.
- [8] N. Lamri, Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 02/12/2010.
- [9] H. Ben Mansour, O. Boughzalaa, D. Dradic, D. Barilliera, D. L. Chekir-Ghedirab, R. Mosratia, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.

- [10] A. Reffa, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-,5/12/2010.
- [11] A. Boulal, M. Bouachema, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'oranMohamed Boudiaf, 2013/2014.
- [12] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre 2002. PDF.
- [13] W. Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procedes d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 31/10/2012.
- [14] B. Chloé, Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux Enfants, Travail de Maturité, Le 7/11/2011.
- [15] N.BARKA ; « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté » ; thèse de doctorat ; université Iben Zohr faculté des sciences Agadir ; 07/07/2008.
- [16] U.S. Environmental Protection Agency, « Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry », EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [17] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere, 55 (2004) 35-43.
- [18] S. Barclay, C. Buckley, « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production », The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [19] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.



Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Matériel et méthodes

III.1.1 Le colorant (Basic Fuchsin)

Le colorant modèle utilisé lors de cette étude est le Basic Fuchsin (BF), un colorant cationique qui appartient à la famille des triphénylméthanes. La Figure III.1.a illustre sa structure chimique.

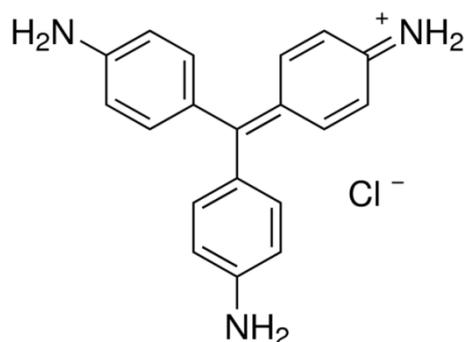


Figure III.1.a : Structure chimique du Basic Fuchsin.

Le Tableau III.1 résume quelques caractéristiques du BF

Tableau III.1 : Caractéristiques du Basic Fuchsin

Formule	$C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$
Masse molaire	323,82 g/mol
Point de fusion	250 °C
Solubilité	10 g·L ⁻¹ dans l'eau à 25 °C
Aspect physique	Poudre cristalline verte

III.1.2 Préparation des solutions du colorant Basic Fuchsin

Les solutions du colorant Basic Fuchsin ont été préparées en utilisant l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats, nous avons préparé dans une fiole de **1L** une solution mère (la Figure III.1.b) de colorant à une concentration de (**100 mg/L**). Le Basic Fuchsin est dosé par spectrophotométrie d'absorption visible à l'aide d'un spectrophotomètre **Lambda25 (Figure III.3)**. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées. La réalisation du spectre d'absorption visible du colorant en solution aqueuse s'est avérée nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de l'adsorption : il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption. Ainsi la longueur d'onde utilisée pour le dosage du colorant est égale à 545 nm.

III.1.3 Les cinétiques d'adsorption

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental.

Dans un bécher disposé sur un agitateur magnétique, on introduit un volume de 250 mL de la solution aqueuse du BF, à une concentration connue puis on ajoute la dose de l'adsorbant optimale choisie.

La solution mère du Basic Fuchsin est préparée à raison de 100 mg/L dans l'eau distillée. Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage Absorbance = f (concentrations en BF).

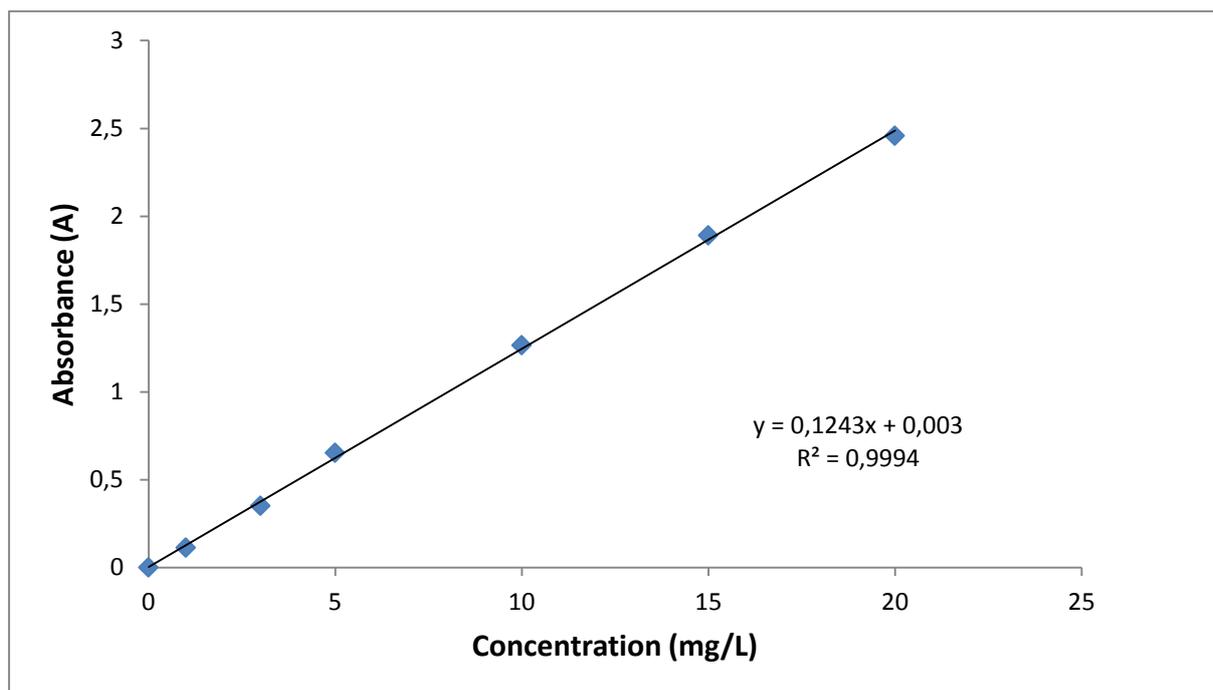


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de basic fuchsine

La concentration résiduelle de **Basic Fuchsin** est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=545$ nm.

Nous présentons sur la Figure III.2 la courbe d'étalonnage pour le composé organique testé.

III.1.4 Spectrophotomètre UV Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Helios α -UnicamSpectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure III.3 : Spectrophotomètre UV Visible.

III.1.5. Agitateur magnétique

La mise en contact entre le support végétal et les molécules du colorant a été assurée par l'agitateur magnétique illustré sur la Figure III.4.



Figure III.4 : Agitateur Magnétique (VELP Scientifica)

III.1.6 Centrifugeuse Nahita (SENTRIFUGE MODEL 2698)

Afin de mesurer la concentration résiduelle du polluant organique utilisé lors de cette étude, les échantillons prélevés étaient soumis à une centrifugation afin de séparer les particules du support pouvant interférer la lecture de l'absorbance. Pour cela une centrifugation de 4000 tr/min durant 15 min a été effectuée. La Figure III.5 représente la centrifugeuse utilisée.

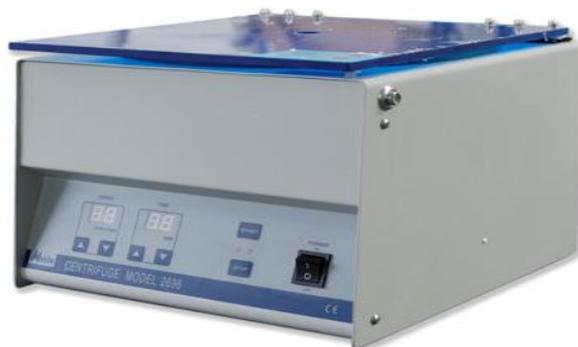


Figure III.5 : Nahita (SENTRIFUGE MODEL 2698)

III.1.9 Tige de dattes (l'adsorbant)

Les tiges utilisées dans cette étude proviennent des branchettes de dattes de l'arbre palmier dattier (origine : Biskra, Algérie).

Les tiges de datte sont composées essentiellement des éléments suivants : cellulose, hémicellulose et lignine.

Les tiges à l'état brut sont coupées à des longueurs de 15.8 cm pour pouvoir les introduire dans les moules à mortier (4×4×16 cm). Ces branchettes jouent le rôle d'armature végétale.

L'adsorbant a été préparé en passant par 04 étapes essentielles qui sont : le broyage, tamisage, lavage et finalement le séchage.

A la fin de ces étapes on a obtenu un support végétal en très fines lamelles dont le diamètre est de 0,315 mm. Les Figure III.6.a et III.6.b représentent les tiges de dattes avant et après broyage.



Figure III.6.a : Tige des dattes avant broyage



Figures III.6.b : lamelles des tiges de dattes

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Effet de concentration

Dans nos essais, on a fixé la vitesse d'agitation 500 tr/min, le pH initial naturel, le rapport r égale à 1 g/L et on a varié la concentration de colorant Basic Fuchsin (1 ; 3 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 mg/L) ; la masse d'adsorbant (tiges des dattes) 250 mg dans volume 250 mL étaient mis en contact pendant 150 minutes.

D'après la Figure III.7, les résultats obtenus montrent que la variation du rendement d'élimination du BF augment avec la diminution de la concentration initiale du colorant en question. On note après 150 min d'agitation des rendements de (99,12%, 94,87%, 91,27%, 88,53%, 77,79% et 75,52%) pour des concentrations de (1 ; 3 ; 5 ; 10 ; 15 et 20 mg/L) respectivement.

Ceci peut être expliqué par le fait que si la concentration du BF des solutions est élevée, il y aura donc plus de molécules de colorant pour un nombre limité de sites disponibles à la rétention des molécules du BF. On note aussi que la cinétique de rétention devient de plus en plus lente, ce qui entraîne un déplacement du temps d'équilibre ou le palier de saturation.

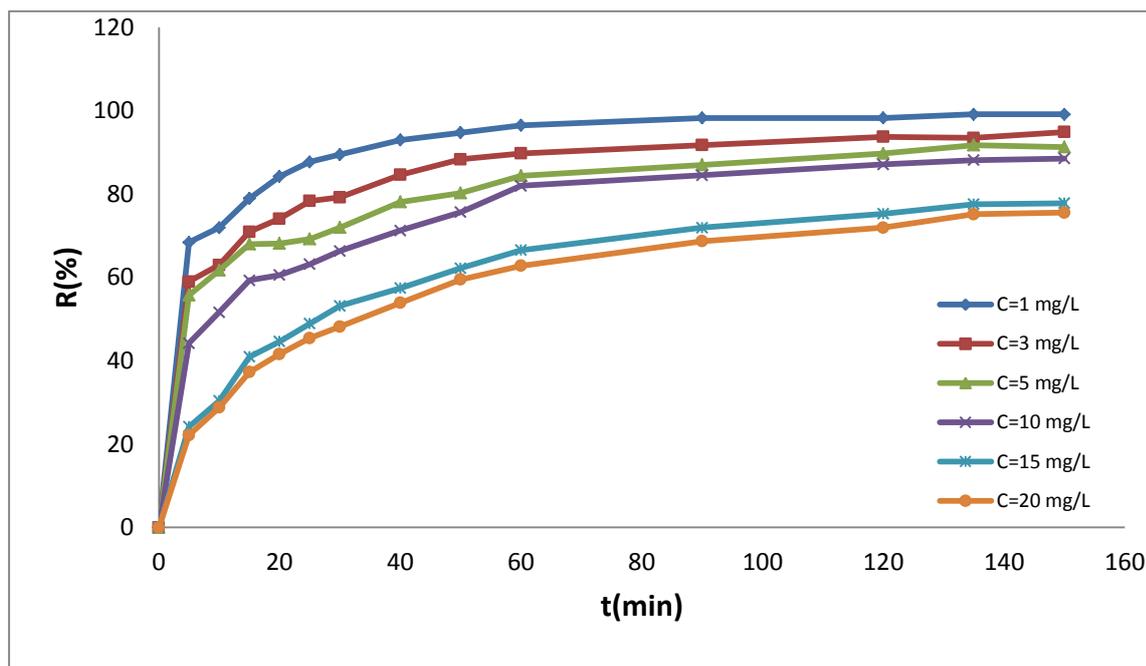


Figure III.7 : Effet de concentration initiale sur la rétention du Basic Fuchsin

Conditions ($V = 500$ tr/min, $r = 1$ g/L, $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 2$, $\text{pH} = 5.9$)

III.2.2 Effet de Rapport (masse de l'adsorbant)

Pour étudier l'effet du rapport (masse d'adsorbant/volume de la solution), on a fixé le volume à 250 mL et on a fait varier la masse du support (25 mg, 75 mg, 125 mg, 175 mg, 250 mg et 750 mg) à concentration initiale (BF = 3 mg/L). L'ensemble est agité à une vitesse de 500 tr/min pendant 150 minutes.

A partir de la Figure III.8 nous pouvons constater que les pourcentages d'élimination du colorant de la solution et la masse des tiges de datte broyées augmentent proportionnellement. Ainsi pour un rapport (masse/volume) $r = 1$ g/L, et pour une durée de 150 min, on enregistre un rendement de 94,87%.

Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente le nombre des sites disponibles d'adsorption [3] et par conséquent la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

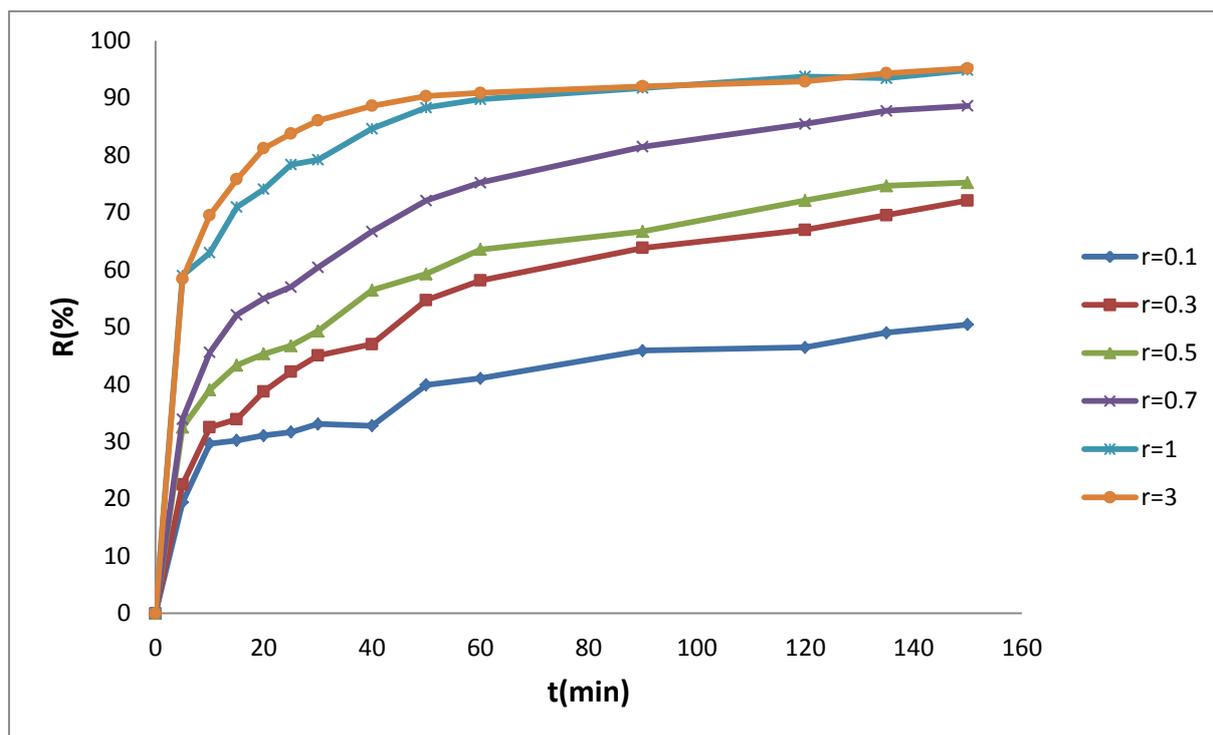


Figure III.8 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Basic Fuchsin

Conditions ($C_0 = 3 \text{ mg/L}$, $V = 500 \text{ tr/min}$, $T = 20^\circ\text{C} \pm 2$, $\text{pH} = 5.9$)

III.2.3 Effet de Vitesse d'agitation

Étant donné que la vitesse d'agitation joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons opté pour l'optimisation de ce paramètre en introduisant des masses d'adsorbant (250 mg) dans un volume (250 mL) de solution de Basic Fuchsin dont la concentration initiale égale à 3 mg/L et en agitant à différentes vitesses (300, 500, 700 et 900 tr/min) pendant 150 minutes. Aucun ajustement de pH n'a été effectué.

Les résultats illustrés sur la Figure III.9 montrent que plus la vitesse d'agitation est élevée plus le rendement augmente au fil du temps jusqu'à ce qu'il atteigne la saturation à cause de la couche de résistance entre les couches liquide et solide, d'autre part la solution serait plus homogène et la probabilité du contact colorant-support augmente.

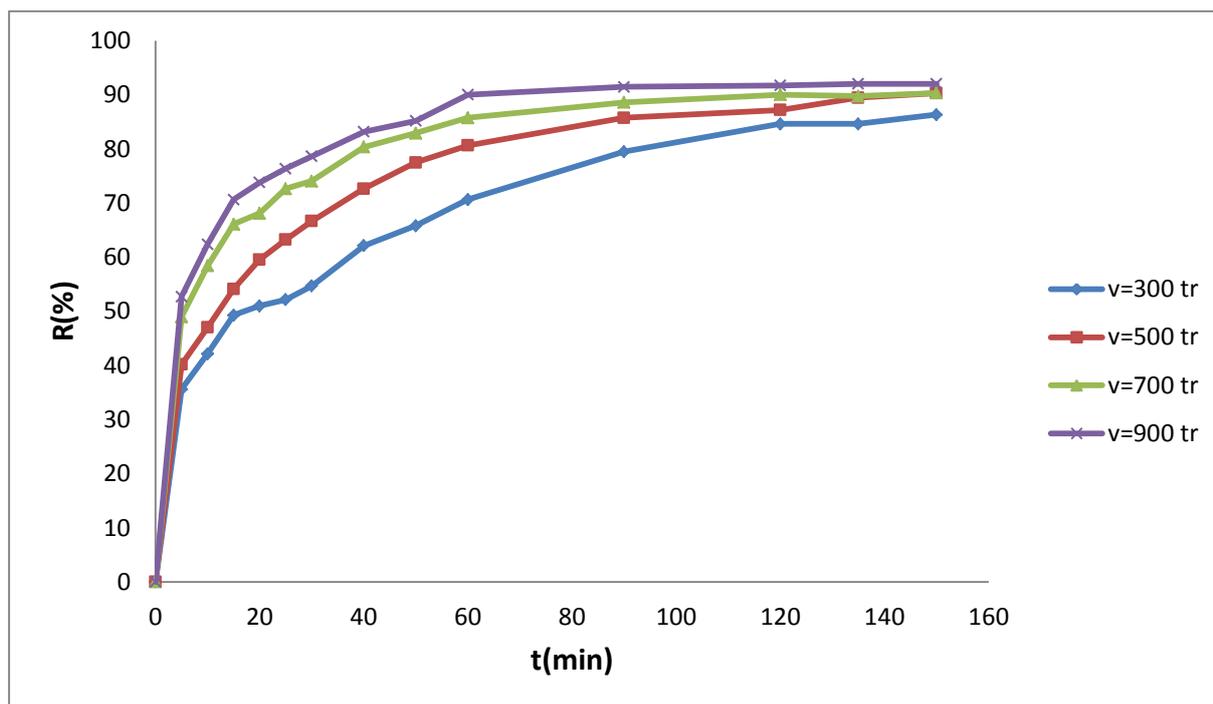


Figure III.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Basic Fuchsin
Conditions ($C_0 = 3 \text{ mg/L}$, $r = 1 \text{ g/L}$, $T = 20^\circ\text{C} \pm 2$, $\text{pH} = 5.9$)

III.2.4 Effet de pH

Pour l'optimisation du pH, une masse d'adsorbant (tige de datte) (250 mg) a été introduite dans un volume (250 mL) de solution de (BF) dont la concentration initiale est de 3 mg/L. L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH (3, 5, 7 et 9) et sous une agitation de 500 tr/min pendant un temps de 150 minutes.

D'après la Figure III.10 qui montre les résultats obtenus pour la variation du rendement d'élimination du Basic Fuchsin, on remarque que la rétention du colorant est plus importante à des pH basiques (7 et 9), alors que pour les pH acides et légèrement acides (3 et 5) le rendement diminue, sachant que le pK_a du Basic Fuchsin est de la valeur de 3,9 ce résultat peut être expliqué que au-delà de cette valeur le BF est sous sa forme ionique donc à des pH égaux à (5,7 et 9) il est chargé positivement et par conséquent on peut déduire que la surface des tiges des dattes est chargée négativement [4]. Cependant pour des qu'à pH acide les groupements fonctionnels tapissant la surface des tiges de datte (groupements carboxyles, lactones, phénols), subissent une protonation forte qui donne au matériau une charge positive globale ce qui augmente les forces de répulsion entre le substrat et le support [5].

L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des tiges des dattes et des molécules du colorant.

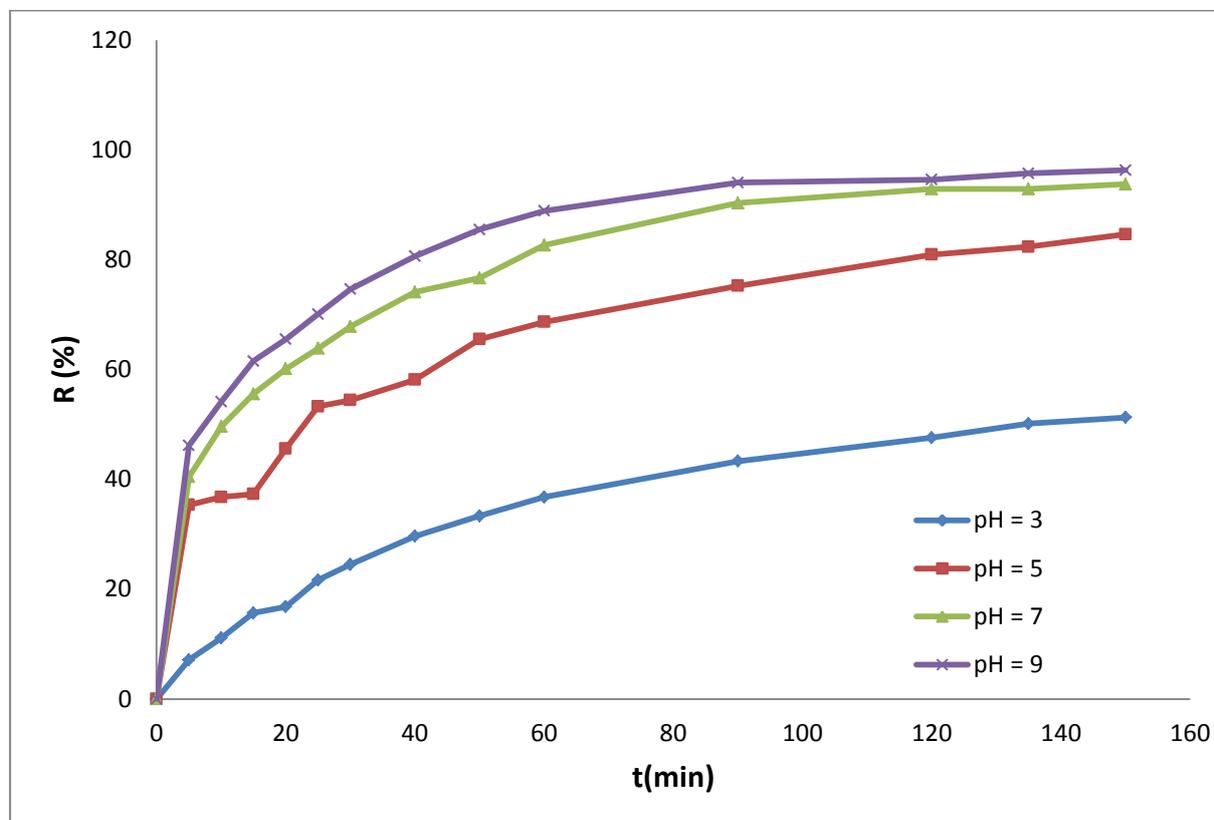


Figure III.10 : Effet du pH initial sur la rétention du Basic Fuchsin

Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r=1$ g/L, $T= 20^\circ\text{C} \pm 2$)

III.2.5 Effet de Température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption de colorant (BF), nous avons mélangé une masse de 250 mg de tige des dattes avec un volume de 250 mL dont la concentration initiale égale à 3 mg/L. L'adsorption s'est déroulée à des températures variées; 20°C , 40°C , 50°C et 60°C ; sous une vitesse d'agitation de l'ordre de 500 tr/min pendant un temps d'équilibre qui vaut 150 minutes. L'adsorption est effectuée à pH naturel de solution.

Les résultats obtenus illustrés sur la Figure III.11 montrent que l'élévation de la température de la solution conduit à une augmentation légère du rendement, on passe de 76,1% pour une température de 20°C à 94,9% pour une température de 60°C , donc pour un apport énergétique 3 fois plus important on obtient une amélioration de 18,8%. Tandis qu'on

remarque une cinétique plus rapide. L'augmentation de la température entraîne une petite augmentation de la quantité adsorbée du Basic Fuchsin, celle-ci montre que l'augmentation de la température n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BF par les tiges des dattes. Le processus est endothermique, l'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule du BF [6].

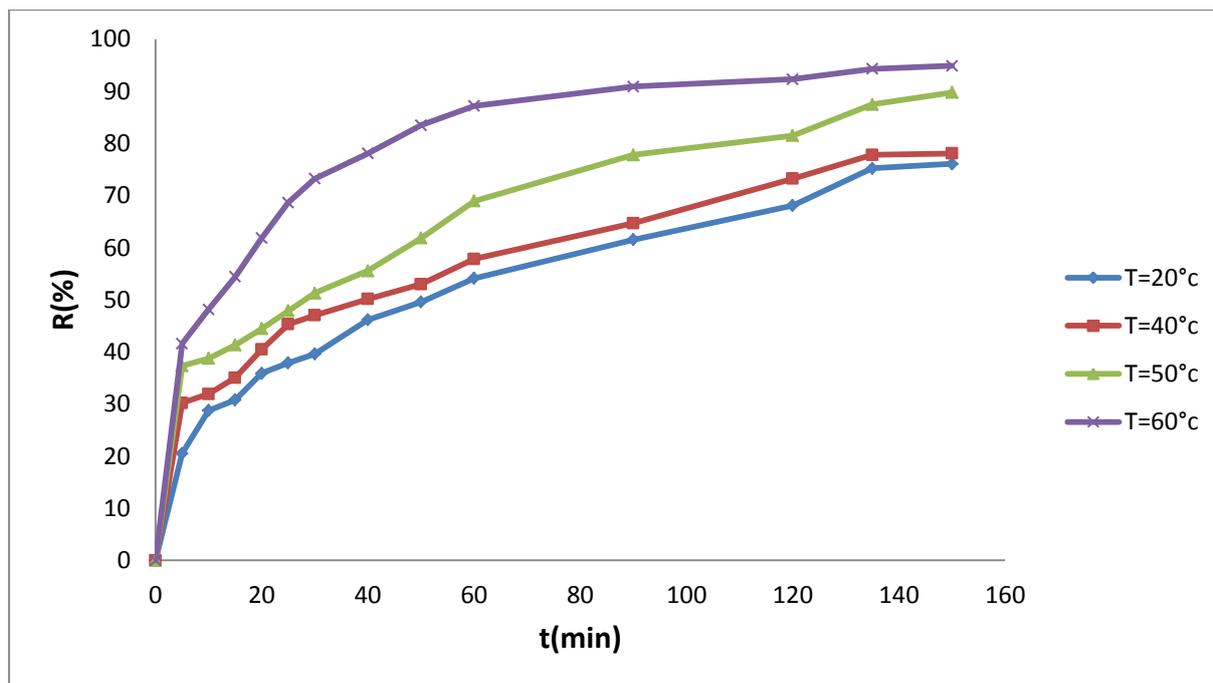


Figure III.11 : Effet de la température sur la rétention du Basic Fuchsin

Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, pH= 5.9)

III.2.6 Effet d'additif (NaCl)

L'effet de l'addition du chlorures de sodium (NaCl) pour une concentration initiale de colorant de 3 mg/L en présence de 250 mg de adsorbant, volume de 250 mL, vitesse d'agitation 500 tr/min, les résultats obtenus pour la variation du rendement d'élimination du colorant sont présentés sur la Figure III.12.

D'après la figure, nous remarquons qu'une augmentation de la force ionique entraîne une diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre. Il semble que les cations Na^+ entrent en compétition avec les cations du BF pour occuper les sites d'adsorption. De plus, le sel forme des écrans qui bloquent les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat,

engendrant une réduction de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration de NaCl [7].

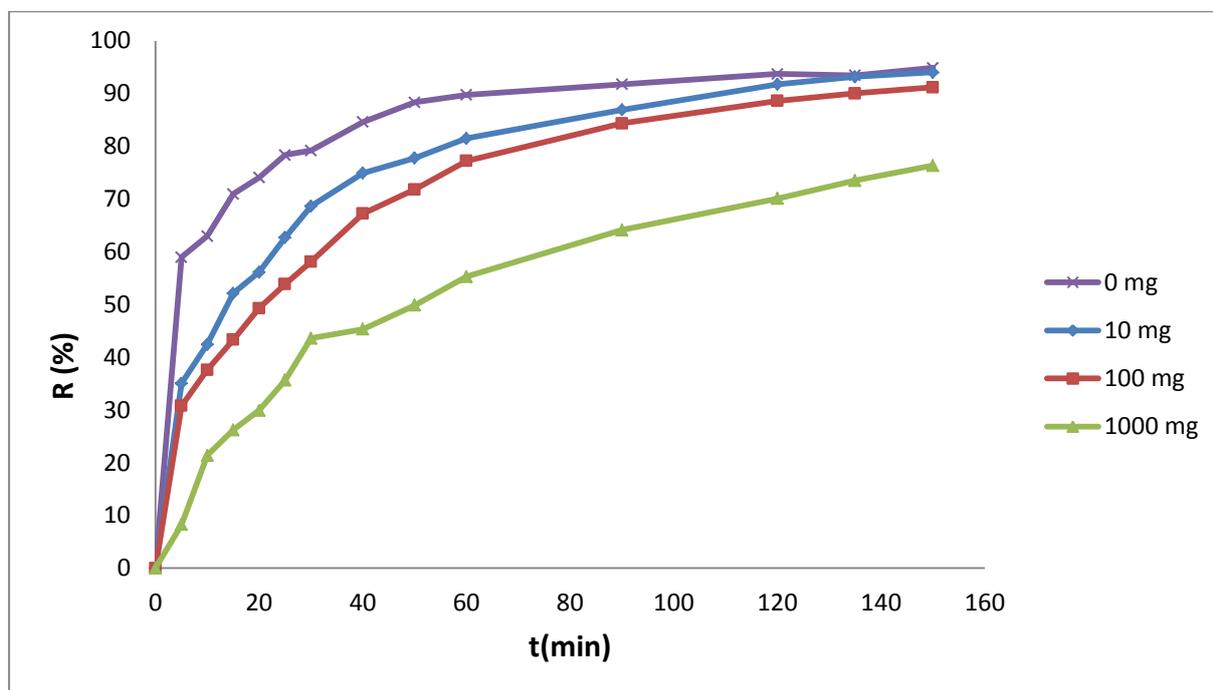


Figure III.12 : Effet des chlorures de sodium sur la rétention du Basic Fuchsin
Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, $pH= 5.9$)

III.2.7 Effet de matrice naturelle

Dans cet effet nous préparerons des solutions de concentration initiale 3 mg/L de Basic Fuchsin dans (l'eau minérale, l'eau de robinet, l'eau de barrage), la vitesse d'agitation est de 500 tr/min, un rapport solide/liquide égale à 1 et le temps de contact égale à 150 min.

Les résultats obtenus résumés sur la Figure III.13 notent que le rendement de l'élimination dans les différentes matrices naturelles du colorant ne change pas d'une manière significative, cela représente un avantage pour le traitement par adsorption des eaux de rejets colorés.

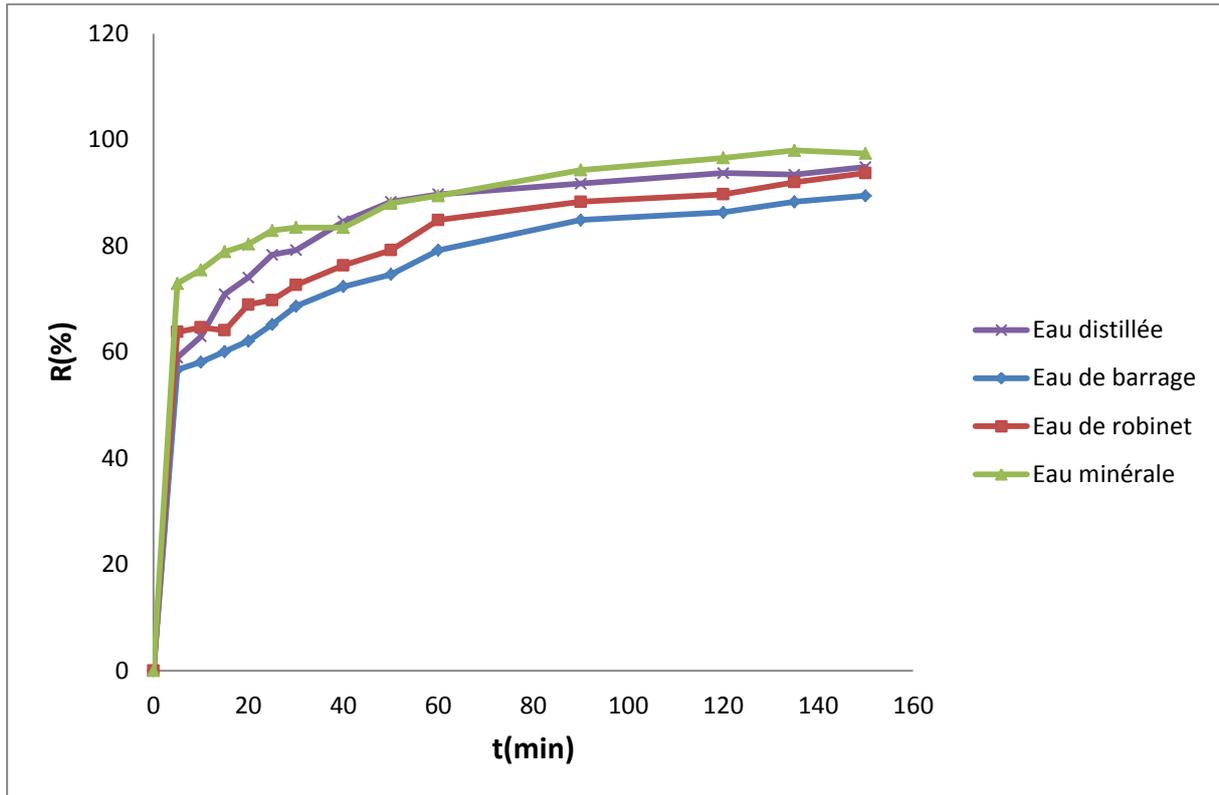
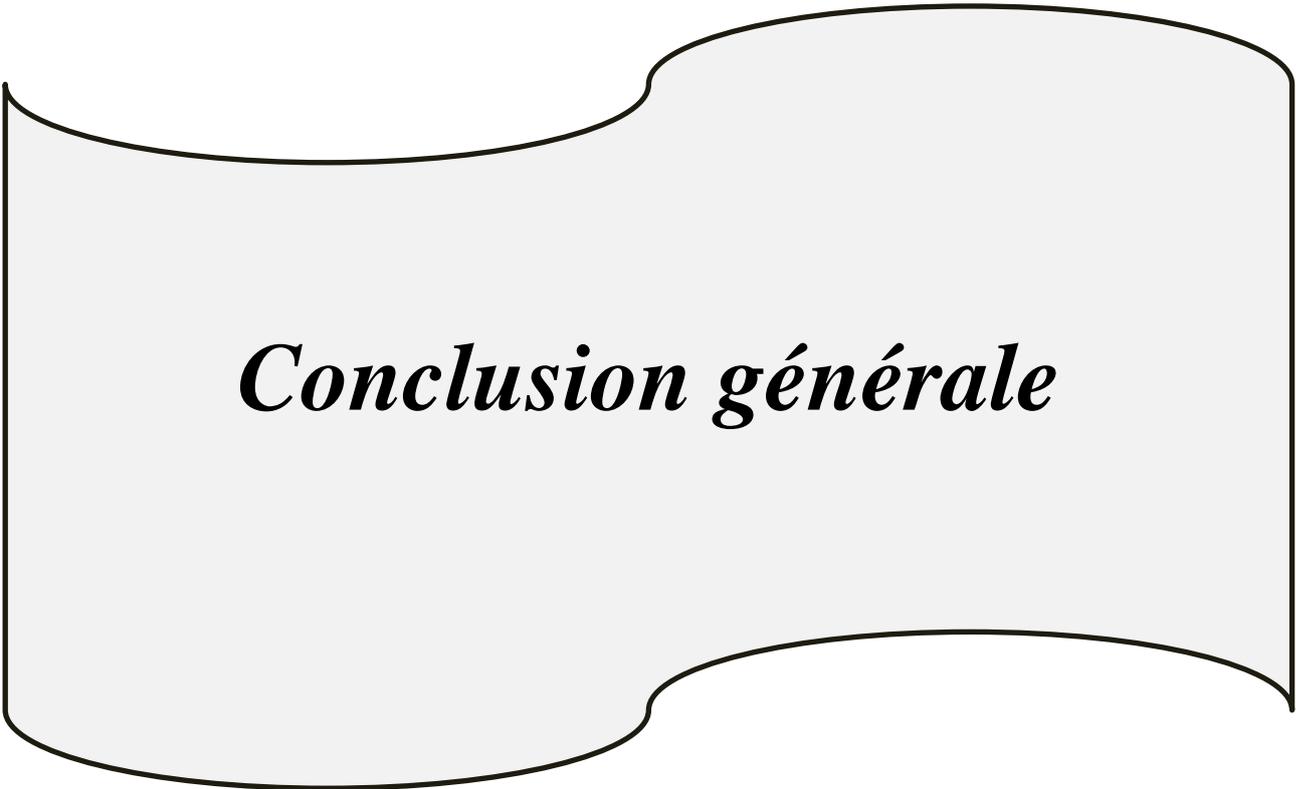


Figure III.13 : Effet des matrices naturelles sur la rétention du Basic Fuchsin

Conditions ($V= 500$ tr/min, $C_0= 3$ mg/L, $r =1$ g/L, pH= 5.9)

Références

- [1] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.
- [2] S. Sahnoun. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).
- [3] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [4] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.
- [5] S. Nouacer, S. Hazourli, C. Despas, M. Hébran, Sorption of polluting metal ions on a palm tree frond sawdust studied by the means of modified carbon paste electrodes, *Talanta* 144 (2015) 318–323.
- [6] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, A. Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalin.* 280 (2011) 1- 13.
- [7] C. DJELLOUL, Thèse du Doctorat, expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Université Mohamed Khider de Biskra, 10/04/2014



Conclusion générale

Conclusion Générale

Ce travail a pour objectif l'étude en particulier de l'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale du soluté, la masse du l'adsorbant, le pH de la solution , l'additif (NaCl) , la température , et la vitesse d'agitation sur la rétention de Basic Fuchsine .

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la concentration du colorant Basic Fuchsine entraine une augmentation de la capacité de l'adsorption .
- Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption est rapide après 5 min d'adsorption.
- L'augmentation de Rendement entraine une augmentation de la masse d'adsorbant, vitesse d'agitation, température et l'additif.
- L'augmentation de concentration de colorant (BF) entraine une diminution de Rendement.
- type de la température est endothermique.

Après cette étude, nous pouvons juger que le Tige des Dattes est un bon adsorbant marche à faible couts et qui possède une grande capacité pour éliminer Basic Fuchsine partir des solutions aqueuses.