

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : procédés de traitement des effluents et protection de
l'environnement

ELIMINATION DES POLLUANTS PRESENT DANS L'EAU PAR UN BIOADSORBANT

Réalisé par :

M^{elle} BELGHAZI LOUIZA.

M^{elle} ZERANI RAYHANA.

Encadré par :

M^r Z. BENMAAMAR.

M^{me} D. BADIS.

Année universitaire 2016/2017

REMERCIEMENT

Ce travail à été réalisé au laboratoire 152 au niveau de Département de génie des procédés de l'Université de Saad DAHLAB à BILDA

*Nous remercions d'abord notre dieu le tout puissant de nous avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail. Nos reconnaissances s'adresse à **Mr BENMAAMAR** notre promoteur et nous voudrions à présent, exprimer nos remerciements les plus respectueux à **Madame BADIS** notre Co-promotrice de nous avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration; on tient à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements. Mon vif remerciement est adressé aux membres du jury qui m'ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail. On remercier **MOUHAMED** ; monsieur **BOUCHAFA** qui nous somme aidé de prés au loin à notre stage pratique. Merci à nous famille qui nous somme soutenu tout au long de cette période et on n'oublie pas tous mes chers amis que nous avons croisés lors de cette aventure et que nous avons partagés avec eux des bons moments. On vous remercie pour votre sympathie et vos encouragements à tous ceux que j'ai malheureusement oubliés. A tous les enseignants ; techniciens et les administrateurs de génie des procédés.*



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Qui nous ont toujours encouragée pour achever nos études tout en espérant voir le fruit de leurs sacrifices, qu'Allah les garde pour nous sains et saufs.

A ma sœur HADJER

A ma sœur MEREIM et son marie HAMZA et coucous MALAK ; ABDALHADI ; SONDOS

A mon Frère MOUSSA

A toute ma famille

A très chère binôme LOUIZA et sa familles

A toute mes amies surtout LAMISS ; SELMA ; HANAA ; SAFIA ; ROUMAISSA ; FATIMA ; SARRA et DJIAR

A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

RAYHANA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère maman que dieu l'accueille dans son vaste paradis

A mon cher papa qui est toujours souvent à ma cotés

A ma petite sœur : Roufaida

A ma sœur :Djalila et son mari :Nabil et coucous Akrem,Israa

*A tout la famille Belghazi , El Melali qui m'ont soutenu de prés
et de loin.*

A très chère binôme<<RAYHANA>> et sa famille.

tout mes amis les plus proches de moi :

Razika, selma, Maria, Sarra,

Abir,Zola, Chahinez , Djiar.

A tous mes collègues de PTEPE.

A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

LOUIZA

ملخص:

لحماية البيئة من الملوثات الصناعية يستوجب علينا استعمال مواد يمكننا إدمصاص هذه الأخيرة. كما يجب علينا إيجاد مواد بسيطة متوفرة وغير مكلفة. في هذا العمل البحثي قمنا بإعداد مواد غنية بالكربون، من خلال استعمال نبات يدعى "الرثم" Rhétama retam". بواسطة منشطات مختلفة (H_3PO_4 و KOH . $ZnCl_2$). يتم استخدام الكربون المنشط كما الممتزات لتنقية المياه التي تحتوي على الأصباغ الموجبة (الميثيلين الأزرق) وأنيوني (رودامين G6). قمنا بدراسة تحليلية للممتصات بواسطة الأشعة (DRX)، الأشعة تحت الحمراء (IRTF) ودراسة الثقل النوعي الحراري (ATG/DTG). قمنا أيضا بدراسة نسبة الرماد، الرطوبة، الحموضة، الكثافة الظاهرية، (pH_{pzc}) والإختبار العلائقي. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل درجة الحرارة، درجة الحموضة، الكتلة، وقت الاتصال، تركيز الأصباغ و سرعة التحريك. تتميز الممتصات بواسطة نموذج النظام شبه الثاني و نموذج Langmuir و Freundlich.

Résumé :

La protection de l'environnement contre les déferents polluants exige l'utilisation des adsorbants économique. L'utilisation des adsorbants s'avère une technique très intéressante pour sa simplicité et sont faible cout. C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude. En effet peu de travaux ont été effectués sur l'adsorption des colorants sur rhétama rétam. Dans ce travail on a préparé des matériaux riches en carbone, à partir d'une plante qui ont été activés chimiquement par différents agents (KOH ; $ZnCl_2$ et H_3PO_4). Les charbons actifs sont utilisés comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en colorants cationiques (bleu de méthylène) et anionique (Rhodamine 6G). L'influence des différents paramètres tels que la température, le pH, la concentration, la vitesse d'agitation, la masse et le temps de contact ont été étudiés. Les adsorbants ont été caractérisés aussi par DRX, IRTF et ATG/DTG. Les taux de cendre, taux d'humidité aussi sont étudiés. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo premier ordre, pseudo seconde ordre et pseudo troisième ordre et le modèle de Langmuir et Freundlich décrit correctement les isothermes d'adsorption.

Abstract:

The protection of the environment against polluting debris requires the use of economic adsorbents. The use of adsorbents proves to be a very interesting technique for its simplicity and are low cost. It is in this otic that our study is inscribed. In fact little work has been done on the adsorption of the dyes on rhetama retam.

In this work, carbon-rich materials were prepared from a plant which was chemically activated by various agents (KOH , $ZnCl_2$ and H_3PO_4). The activated carbons are used as adsorbents for the purification of water charged with cationic dyes (methylene blue) and anionic (Rhodamine 6G). The influences of various parameters such as temperature, pH, mass, concentration, agitation speed and contact time were studied. The adsorbents were characterized by DRX, IRTF and ATG. The ash rates, moisture content also are studied. The modeling of kinetics obeys the pseudo first order pseudo second order model and the Langmuir and Freundlich model correctly describes the adsorption isotherms.

Liste des abréviations

<i>Lettres</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Dénomination</i>
A	Act	Activé
B	BM	Bleu de Méthylène
	b	Constante d'équilibre
C	C ₀	Concentration initial
	C _e	Concentration final à l'équilibre
	C _t	Concentration à l'instant
	C%	Taux de cendre
	°C	Degré Celsius
D	D	Densité apparente
G	g/l	Gramme par litre
	g	Gramme
H	h	Heure
	H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
	HCl	Acide Chlorohydrique
	H%	Taux d'humidité
K	KNO ₃	Nitrate de potassium
	K _f	Constante de Frenlich
	KOH	Hydroxyde de Potassium
	K	Constante de la vitesse d'adsorption
M	mg	Milligramme
	ml	Millimètre
	min	Minute
	mg/g	Milligramme par gramme
N	n	Intensité d'adsorption
	NaOH	Hydroxyde de sodium
	NaCl	Chlorure de sodium
P	pH	Potentiel d'hydrogène
	pH _{pzc}	Point isoélectrique
Q	q _é	Quantité adsorbé à l'équilibre
	q _t	Quantité adsorbé à l'instant
	q _m	Capacité d'adsorption
R	Rh 6G	Rhodamine 6G
	R%	Rendement d'élimination
	RR	Reatama Retam

Liste des tableaux

<i>N°</i>	<i>Tableau</i>	<i>page</i>
<i>Tableau I.1</i>	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	05
<i>Tableau I.2</i>	résume les classifications des colorants	06
<i>Tableau III.1</i>	représente les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.	18
<i>Tableau III.2</i>	caractéristiques physico- chimiques de la Rhodamine 6G.	19
<i>Tableau IV.1</i>	Résultats d'analyse élémentaire d'humidités, des taux de cendre de quelques adsorbants	30
<i>Tableau IV.2</i>	Les mesures du pH de Reatama et quelques adsorbants cité dans la littérature	31
<i>Tableau IV.3</i>	Les valeurs des points isoélectriques de différents supports	32
<i>Tableau IV.4</i>	Indexation des bandes d'absorptions des charbons actifs selon la table internationale	34
<i>Tableau VI.5</i>	résume le temps de contact et le rendement.	38
<i>Tableau VI.6</i>	Classification des isothermes d'adsorption Rh 6G et BM.	43
<i>Tableau VI.7</i>	résultats des modèles Pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de l'adsorption du BM et du Rh 6G en fonction de temps.	47
<i>Tableau VI.8</i>	Paramètre des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM et du Rh 6G	50

Liste des figures

N°	Figure	Page
Figure I.1	Reatama Retam.	04
Figure I.2	Les procédés de traitement des eaux usés.	08
Figure II.1	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	11
Figure II.2	Etapes du processus d'adsorption.	12
Figure II.3	les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.	14
Figure III.1	Protocole de préparation de l'adsorbant.	22
Figure VI.1	Points isoélectriques des adsorbants avant et après activation.	32
Figure VI.2	Test de relargage des adsorbants dans l'eau bidistillée.	33
Figure VI.3	Spectres infra rouge des charbons (a) brute, (b) KOH, (c) calciné (d) H ₃ PO ₄ et (e) ZnCl ₂ .	34
Figure VI.4	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante bruts.	35
Figure VI.5	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante calciné.	35
Figure VI.6	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act H ₃ PO ₄ .	35
Figure VI.7	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act ZnCl ₂ .	35
Figure VI.8	Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act KOH.	36
Figure VI.9	L'analyse thermique (ATG) sous air pour la plante brute.	36
Figure VI.10	(DTG) pour la plante Brute.	37
Figure VI.11	Influence du temps de contact sur l'adsorption du (a) Rh 6Get du (b) BM les charbons actifs bruts et activés.	38
Figure VI.12	Influence du temps de contact sur l'adsorption du (a) Rh 6Get du (b) BM sur les charbons actifs bruts et activés.	39
Figure VI.13	Influence de la masse sur l'adsorption du (a) Rh 6Get du (b) BM sur les charbons actifs brute et activé.	40
Figure VI.14	Influence de la masse sur l'adsorption du (a) Rh 6Get du (b) BM sur les charbons actifs brute et activé.	41

Figure VI.15	Influence de la concentration sur l'adsorption du (a) Rh 6G et du (b) BM sur les charbons actifs brute et activé.	42
Figure VI.16	Influence de la température sur l'adsorption du (a) BM et du (b) Rh 6G sur les charbons actifs brute et activé.	42
Figure VI.17	Classification des isothermes d'adsorption Rh 6G et BM.	43
Figure VI.18	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Brute, le modèle pseudo-ordre 2.	44
Figure VI.19	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Calciné, le modèle pseudo-ordre 2.	45
Figure VI.20	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Activé par H_3PO_4 , le modèle pseudo-ordre 2.	45
Figure VI.21	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Activé par $ZnCl_2$, le modèle pseudo-ordre 2.	46
Figure VI.22	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Activé par KOH, le modèle pseudo-ordre 2.	46
Figure VI.23	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante brute.	48
Figure VI.24	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante calciné.	48
Figure VI.25	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante H_3PO_4 .	48
Figure VI.26	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante $ZnCl_2$	49
Figure VI.27	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante KOH.	49

Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Table des matières	
Introduction.....	01

Chapitre I : ADSORBANT ET ADSORBAT

I. 1. Généralité sur reatama retam (adsorbant).....	03
I.1.1. Importances de Reatama Retam.....	03
a) Intérêt écologique.....	03
b) Intérêt industriel et économique.....	04
I.2. Generalite sur les colorants (adsorbat).....	05
I.2.1.Définitions.....	05
I.2.2. Classification des colorants.....	05
I.2.3. Utilisation et application des colorants.....	06
I.2.4. Toxicité et impact environnemental.....	07
I.2.4.1.Toxicité sur la santé humaine.....	07
I.2.4.2. Impacts environnementaux.....	07
I.2.5. Procèdes de traitement des eaux usées.....	08

Chapitre II : ADSORPTION ET PHENOMENES D'ADSORPTION

II .1. Définition de l'adsorption.....	10
II.2. Adsorption chimique ou physique.....	10
II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	10

II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	10
II.3. Description du phénomène d'adsorption.....	10
II.4. Cinétique d'adsorption.....	11
II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	12
II.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	12
II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.....	13
II.6. Isothermes d'adsorption.....	14
II.6.1. Types d'adsorption.....	14
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	15
II.7.1. Modèle de Langmuir.....	15
II.7.2. Modèle de Freundlich.....	16
II.8. Les applications de l'adsorption.....	16

Chapitre III. MATERIELS ET METHODE

III.1. Démarche expérimentale.....	17
III.2. Choix des polluants.....	18
III.2.1 Présentation du colorant bleu de méthylène (BM) utilisé.....	18
III.2.2 Présentation du colorant Rhodamine 6G (Rh 6G) utilisé.....	18
III.3. Préparation de l'adsorbant.....	19
III.3.1. L'activation.....	20
III.3.1.1. Activation avec le chlorure de zinc ($ZnCl_2$).....	20
III.3.1.2. Activation avec l'acide phosphorique (H_3PO_4).....	20
III.3.1.3. Activation avec l'hydroxyde de sodium (KOH).....	20
III.3.2. Calcination.....	21
III.4. L'analyses physico-chimique des charbons brute et activés.....	22
III.4.1. Détermination de la teneur en humidité.....	23
III.4.2 Le taux de cendre.....	23
III.4.3 Détermination de la densité apparente.....	24
III.4.4. Détermination du pH du matériau adsorbant.....	24

III.4.5 Détermination du pH isoélectrique (pH _{zpc}).....	24
III.4.6 Test de relarguage.....	25
III.5. Techniques de caractérisations.....	25
III.5.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	25
III.5.2 Analyse par Spectroscopie infra-rouge (FTIR).....	26
III.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	26
III.6. Etude paramétrique.....	26
III.6.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants.....	27
III.6.2. Effet du pH.....	28
III.6.3. Effet de la concentration initiale.....	28
III.6.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	28
III.6.5. Effet de la masse.....	29
III.6.6. Effet de la température.....	29

Chapitre VI : RESULTATS ET DISCUSSION

VI.1. Résultats d'analyses effectuées sur les matériaux adsorbants obtenu.....	30
VI.1.1. L'Humidité et le Taux de Cendre.....	30
VI.1.2. Détermination de la densité apparente.....	31
VI.1.3. Détermination du pH du matériau adsorbant.....	31
VI.1.4. Détermination du pH isoélectrique (pH _{zpc}).....	32
VI.1.5. Test de relarguage.....	33
VI.2. Résultats de la caractérisation des adsorbants.....	34
VI.2.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	34
VI.2.2. Analyse par diffraction des rayons X DRX.....	35
VI.2.3. La thermogravimétrie (ATG) ATG/DTG).....	36
IV.3. Résultats de l'élimination des colorants (BM et Rh 6G).....	37
VI.3.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de Bleu de méthylène et Rhodamine 6G sur les charbons actifs brute et activés.....	38
VI.3.2. Effet du pH.....	39

VI.3.3. Effet de la masse.....	40
VI.3.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	41
VI.3.5. Effet de la concentration initiale.....	41
VI.3.6. Effet de la température.....	42
VI.4. Classification des isothermes d'adsorption.....	43
VI.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants (BM et de Rh 6G).....	44
IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants (BM et de Rh 6G).....	47
Conclusion.....	51
Références bibliographiques	
Annexe	

CHAPITRE I

ADSORBANT ET ADSORBAT

CHAPITRE II

ADSORPTION ET PHENOMENES D'ADSORPTION

CHAPITRE III
MATERIEL ET METHODE

CHAPITRE VI
RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine surtout lorsqu'ils sont utilisés en excès pour améliorer la teinture.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [1].

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

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 [2].

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.

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

L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir d'une plante afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre donne des généralités sur les adsorbats et les adsorbants, et leur méthode d'élimination et en particulier le Bleu de Méthylène et Rhodamine 6 G.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique.

Le troisième chapitre étudie l'adsorption des colorants sur la Reatama Retam et leurs caractéristiques physico-chimiques de la plante brute et des charbons activées. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le dernier chapitre comporte les rendements d'adsorptions obtenus dans les conditions optimales de l'adsorption, et les résultats obtenus sont comparés à ceux trouvés avec d'autres travaux pour vérifier l'efficacité de l'adsorption de Bleu Méthylène et Rhodamine 6G de sur l'adsorbant du Reatama Retam.

I. 1. Généralité sur reatama retam (adsorbant):

Les plantes Reatama Retam peuvent être utilisées comme bioadsorbant. Cette espèce appartenant à la famille Fabaceae a un très système racinaire vertical et horizontal productif, pouvant atteindre 20 m. Ceci, à son tour, augmente sensiblement la stabilisation du sol. En outre, les espèces de Retama contribuent à la biofertilisation de terrains pauvres, en raison de leur aptitude à associer à la fièvre des bactéries azotées Rhizobia. Par conséquent, le genre de Retama est inclus dans un programme de végétation végétale. Pour les zones dégradées dans les milieux méditerranéens semi-arides [3]. Retama raetam est une plante commune dans la région de l'Afrique du Nord et de la Méditerranée orientale.

En Algérie les *Rétames* occupent une surface considérable du nord vers le sud, généralement localisé dans le sud oranais, sud de Djelfa, Aïn Safra, Touggourt, au centre de la Kabylie, Mostaganem, à l'est de Biskra et à Ouargla [4].

En Algérie le genre Rétama compte trois espèces : *Retama monosperma*, *Retama sphaerocarpa* et *Retama raetam* et est utilisé dans la médecine sous le nom commun "R'tam" pour réduire la glycémie et les amincissements de la peau, il est utilisé comme médicament à base de plantes contre les douleurs articulaires. Des études pharmacologiques antérieures sur la plante ont révélé ses diverses propriétés médicinales: antibactériennes, antifongique, antihypertenseur, antioxydant, antiviral, diurétique, hypoglycémique, hépatoprotecteur, néphroprotectif et effets cytotoxiques.

On a signalé que les espèces de Retama contiennent des flénoïdes et des alcaloïdes [5].

Cependant, il n'existe aucune étude rapportée sur l'adsorption des colorants cationiques et anionique par Retama Retam [6].

I.1.1. Importances de Reatama Retam :

La distribution géographique très diversifiée de la côte méditerranéenne jusqu'aux régions semi-arides et arides, Reatama retam possédant à la fois des intérêts pharmacologiques et écologiques intéressants.

a) Intérêt écologique

Réatama Retam s'adapte bien aux conditions les plus extrêmes de changements climatiques (manque de nutriments et stress hydrique), Réatama Retam grâce à son potentiel germinatif élevé. Sa tolérance au stress hydrique et son mode de ramification

radicalaire, peut être considéré comme une espèce pionnière apte à coloniser les cordons dunaires. Son utilisation dans les opérations de végétation de ces milieux fragiles est recommandable.

b) Intérêt industriel et économique :

Les rétames sont considérés comme un excellent fourrage, de plus leur bois est utilisé en chauffage. Ils sont riches en fibre, dont la longueur moyenne atteint 1.93mm, ils pourraient donc être valorisés dans l'industrie papetière.

Les rétames sont aussi des plantes ornementales en raison de leurs multiples fleurs odorantes. Les graines des rétames contiennent des léctines, protéines allergène, utilisées par la plante dans les mécanismes de défense contre les insectes [7-8].



Figure I.1 : Retama raetam

I.2. Généralité sur les colorants (adsorbat):

I.2.1. Définitions :

Les matières colorants sont un assemblage de groupes *chromophores*, *auxochromes* et de structures aromatique conjugués. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

- *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 a un chromophore, modifient la longueur d'onde λ max et l'intensité du maximale d'adsorption.

Les groupes *chromophores* et *auxochromes* sont résumés dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [9-12].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (C=O)	Diméthylamino (NH ₂) ₂
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-Ho)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupe donneur d'électrons

I.2.2. Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [13] :

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore,
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le tableau I.2 résume les classifications des colorants :

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basique ou cationique
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersables

I.2.3. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [14]:

- L'industrie textile,
- L'industrie de matière plastique (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peinture (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.2.4. Toxicité et impact environnemental :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.2.4.1. Toxicité sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [15]. En effet, des chercheurs [16]. Ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [15]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [17]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [17].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [18].

I.2.4.2. Impacts environnementaux:

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [19].

A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur.

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la

phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation des impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [20].

I.2.5. Procédés de traitement des eaux usées :

La pollution des eaux usées par les colorants ou les métaux lourds demeure à l'heure actuelle l'un des problèmes majeurs à résoudre dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement. Ainsi les pouvoirs publics nationaux et internationaux n'ont cessé au cours des dernières années d'abaisser les seuils des rejets imposant aux industriels la mise en œuvre de procédés d'épuration sophistiqués et efficaces.

Ces techniques sont classées en quatre grandes classes [21].

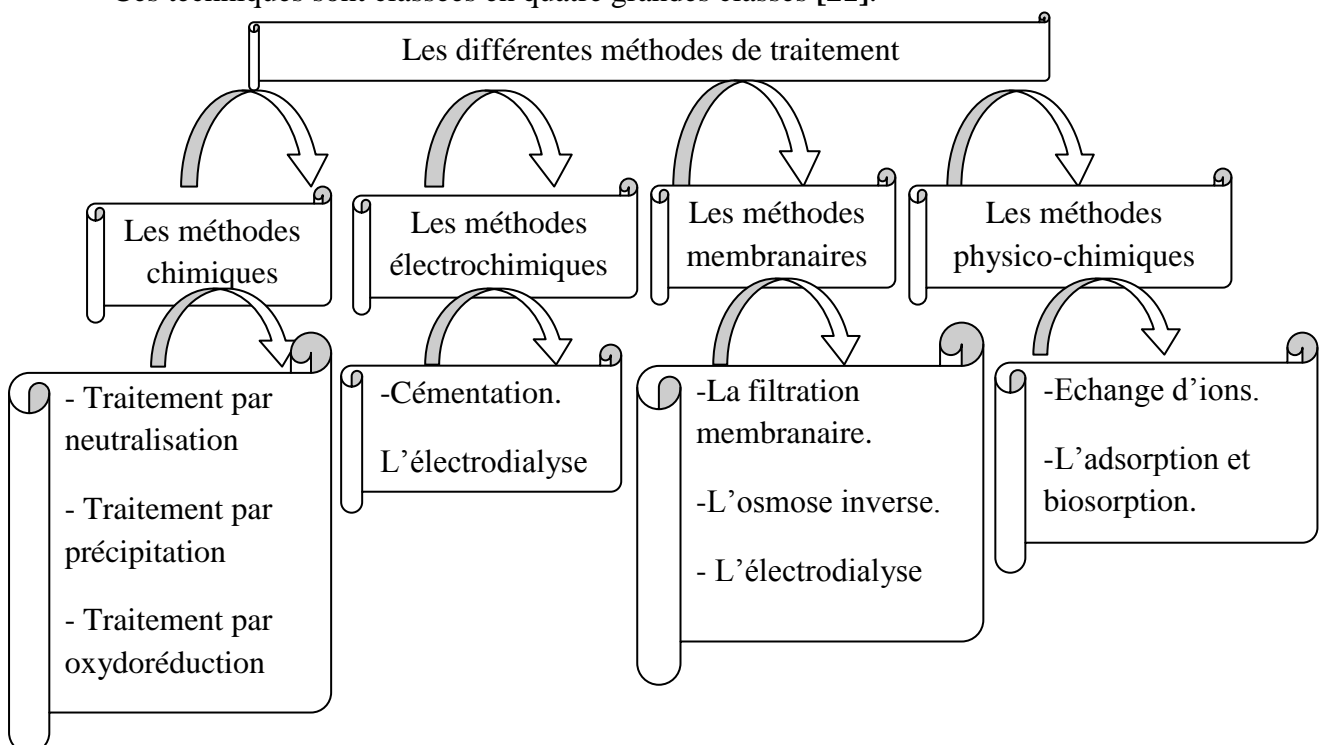


Figure I.2 : les procédés de traitement des eaux usées.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élimination des polluants existants dans les effluents industriels. Le choix et l'importance d'une méthode dépend essentiellement de ses aspects technique, économique et écologique.

Dans les soucis de préserver l'environnement des impacts dangereux des colorants, des technologies plus performantes sont étudiées [21]. Parmi ces techniques, l'adsorption et en raison de ses nombreux avantages tel que l'efficacité élevée, un fonctionnement simple est facile, une récupération et une réutilisation des adsorbants, joue un rôle important dans le traitement des eaux usées.

Afin de diminuer le cout du traitement par adsorption, plusieurs études ont été réalisées. Pour cette raison plusieurs adsorbants ont été développés entre autre : les noyaux d'abricots [22], les noyaux d'olive [23], tiges des dattes [24], résidus de l'agriculture [2]...etc.

Pour notre cas nous avons choisis la plante Reatama Retam.

II. ADSORPTION ET PHENOMENES D'ADSORPTION :

II .1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles [1]. Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaison de Van Der Waals.

II.2. Adsorption chimique ou physique :

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbé. Les molécules adsorbées ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [25]. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [26]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [1].

II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals [25]. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [1].

II.3. Description du phénomène d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [25].

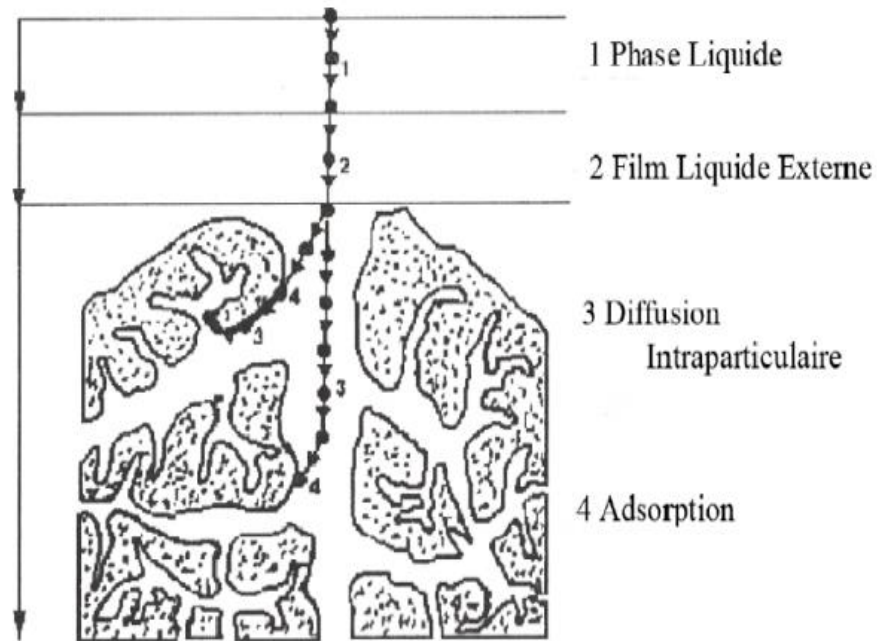


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [27].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [26] :

- 1)- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant,
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains),
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs)
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.4. Cinétique d'adsorption:

II.4.1. Description mécanisme d'adsorption (cinétique d'adsorption):

La cinétique d'adsorption se produit en quatre étapes [28].

La figure II.2 schématise ces étapes :

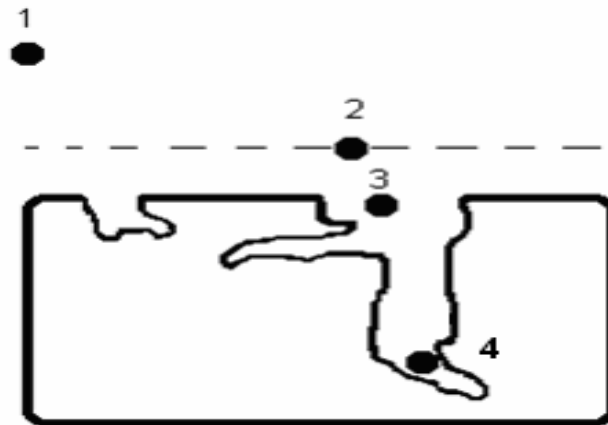


Figure II.2: Etapes du processus d'adsorption.

1. Transfert des polluants de la solution vers la surface de l'adsorbant (phase très rapide),
2. Pénétration des polluants la couche marginale de l'adsorbant (phase rapide),
3. Diffusion des polluants dans les structures poreuses de l'adsorbant (phase lente),
4. Adsorption des polluants sur les sites actifs de l'adsorbant (phase lente).

II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption:

II.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre:

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant t , [29].

L'expression du modèle du pseudo-premier ordre est de la forme [30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (*)$$

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

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

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (*) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Avec :

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

et

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

C_0 : concentration initiale en adsorbat (mg/L).

C_e : concentration finale en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

C_t : concentration à l'instant t en adsorbat (mg/L).

V: volume de la solution (L).

m: masse de l'adsorbant (g).

II.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre:

Ce modèle suggère l'existence d'une chimio-sorption, il 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 d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par l'équation suivant:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation donne :

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

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$).

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

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe de t/q_t en fonction de t [31].

II.6. Isothermes d'adsorption :

II.6.1.Types d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET) [32].

La grande majorité des isothermes peut être classée en 5 types selon leur allure.

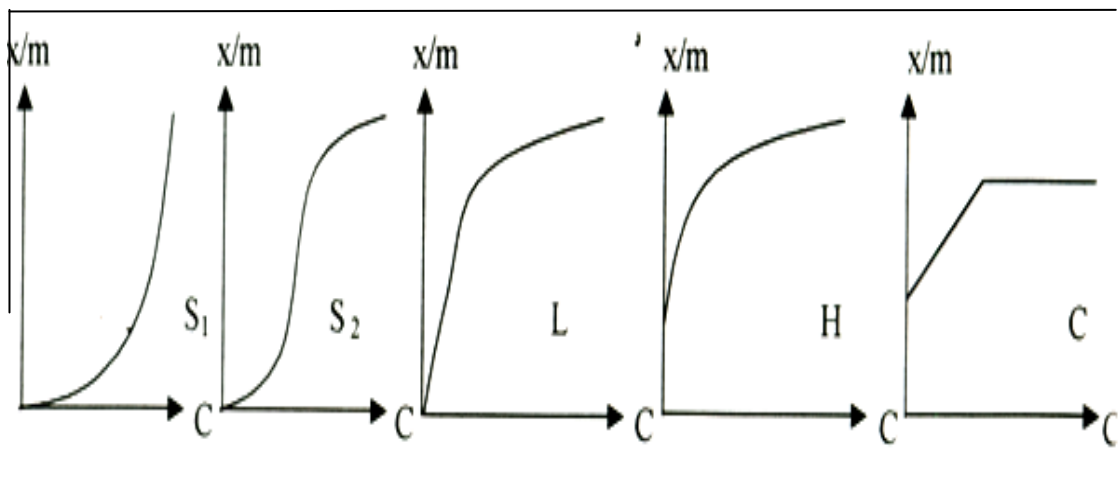


Figure II.3 : les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

Le type S: Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.

Le type L: Indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Le type H: L'adsorption ne commence pas à zéro mais une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Le type C: La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage.

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption :

II.7.1. Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir est l'une des plus anciennes et des plus classiques. Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles,
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche mono moléculaire sur la surface de soluté.

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par l'équation suivant:

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

Avec :

b : Constante d'équilibre [L/mg].

q_m : Capacité maximale d'adsorption [mg/g].

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat). Cette linéarisation est donnée par l'équation suivant:

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

Si on trace $(1/q)$ en fonction de $(1/C_e)$ on trouve une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_m \cdot b)$ [33].

II.7.2. Modèle de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926. Elle est largement utilisée pour les systèmes hétérogènes.

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivant:

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

Avec:

K_F : constante de Freundlich.

n : intensité d'adsorption.

Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'équation suivant:

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + (1/n)\text{Ln}C_e$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. En général, n est compris entre 0.8 et 2 et est proportionnel à la force d'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé [33].

II.8. Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont multiples. On peut noter que l'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par million (ppm). Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés dans l'industrie électronique ou la catalyse qui permet d'améliorer le rendement ou la productivité des procédés chimiques ou pétrochimiques et certaines préparations pharmaceutiques. En ce qui concerne la purification des liquides par adsorption on trouve les applications suivantes:

- * le traitement des eaux potables sur lit du charbon actif granulaire pour enlever les goûts et les odeurs résiduels,
- * la décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc,
- * l'élimination de polluants dans les eaux industrielles ou alimentaires [34].

III. Matériels et méthodes :

III.1. Démarche expérimentale :

L'industrie textile rejette des eaux usées chargées en colorants. Dans ce travail on vise à préparer des solutions synthétiques à partir de ces colorants et à utiliser des procédés à la fois efficace et moins onéreux (économique). On a opté au procédé d'adsorption. Le bioadsorbant qu'on a utilisé est « Reatama Retam ».

Les solutions synthétiques, à traiter, ont été préparées à partir du Bleu de Méthylène (BM) et la Rhodamine 6G (Rh 6G). Les essais d'adsorption ont été réalisés en batch.

L'influence des différents paramètres physico-chimiques a été étudiée entre autres : le pH, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration d'adsorbant et la température. Ces paramètres ont été optimisés afin de mener l'adsorption dans les conditions idéales. Les analyses Infra-Rouge ont été effectuées pour chaque adsorbant avant l'adsorption (Reatama brute, calciné, activé H_3PO_4 , activé $ZnCl_2$, activé KOH) et après adsorption.

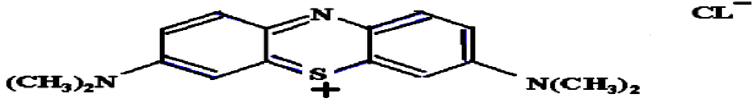
Les résultats expérimentaux ont été modélisés par différents modèles de cinétique d'adsorption et d'isotherme d'adsorption.

III.2. Choix des polluants :

III.2.1 Présentation du colorant bleu de méthylène (BM) utilisé:

Le bleu de méthylène est un colorant cationique. C'est une molécule organique appartenant à la famille des phénothiazines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoir adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique [6].

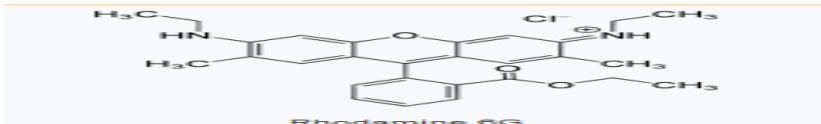
Le tableau III.1 représente les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Caractéristique du colorant	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Bande d'adsorption max λ (nm)	664
Masse molaire (g/mole)	319,86
Type	Cationique
Symbole	BM
Structure	

III.2.2 Présentation du colorant Rhodamine 6G (Rh 6G) utilisé:

La rhodamine 6G est un colorant anionique à base Xanthines. Elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Elle est aussi utilisée abondamment dans des applications de biotechnologie. Elle est fluorescente et facilement, à peu de frais, détectables par des instruments appelés fluoromètres [34]. Les caractéristiques physico-chimiques de la Rhodamine 6G sont représentées dans le tableau III.2 :

Le **tableau III.2** caractéristiques physico- chimiques de la Rhodamine 6G.

Caractéristique du colorant	Rhodamine 6G
Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Bande d'adsorption max λ (nm)	530
Masse molaire (g/mole)	479.01
Type	Anionique
Symbole	Rh 6G
Structure	

III.3. Préparation de l'adsorbant :

L'objectif de cette étude consiste à préparer des adsorbants à partir d'une plante Reatama Retam afin de les utiliser dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

La plante Reatama Retam, recueillie, est préalablement nettoyée puis séchée en premier lieu à l'air libre. Un deuxième nettoyage est effectué à l'eau distillée ensuite, elle est séchée à l'étuve à 70 °C pendant 24 heures.

Les tiges sont cassées puis broyées à l'aide d'un broyeur de marque « VEB Keramische Werke Hermdorf ». La durée du broyage dépend de la masse à broyer.

La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'une tamiseuse électrique de marque « Retsch » contenant plusieurs tamis de granulométries différentes allant de 100 μm à 1.8 mm.

L'adsorption a été effectuée sur :

- Reatama Retam à l'état brut,
- Reatama Retam par activation physique qui consiste à la calcination,
- Reatama Retam par activation chimique par :
 - un sel ($ZnCl_2$),
 - un acide (H_3PO_4),
 - une base (KOH).

III.3.1. L'activation :

La plante est été activée par le sel ($ZnCl_2$), par l'acide (H_3PO_4) et par la base (KOH).

III.3.1.1. Activation avec le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) :

Pour l'activation avec $ZnCl_2$, 10 g de l'échantillon brut est mélangés avec 10 g de chlorure de zinc, puis on verse 7 ml de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène,

Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C.

20 g de l'échantillon activé par $ZnCl_2$ est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température à 450 °C pendant une durée de 1 h et 30 min. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé plusieurs fois sous agitation jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Le produit est ensuite séché à 100 °C [2].

III.3.1.2. Activation avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) :

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 10 g de l'échantillon brute est mélangé avec 125 ml de la solution de H_3PO_4 et maintenus sous agitation pendant 1 h.

Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C. Le produit est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 450 °C pendant (1 h 30min). Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le Ph neutre. Le produit est ensuite séché à 100 °C pendant 24 h [2].

III.3.1.3. Activation avec l'hydroxyde de Potassium (KOH) :

Pour l'activation avec KOH, 10 g de l'échantillon brut est été mélangé avec 5 g de hydroxyde de Potassium en versant quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène.

Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C.

10 g de l'échantillon activé par KOH est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température à 450 °C pendant une heure (1 h 30 min). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillé plusieurs fois sous agitation jusqu'à obtenir Ph neutre ensuite séchés à 100 °C [2].

III.3.2. Calcination :

La calcination de la plante sèche se fait dans un four de calcination à une température de 400 °C pendant 1 heure.

Le produit obtenu après calcination est un mélange de poudre noire riche en carbone [22].

Le protocole expérimental utilisé pour la préparation de l'adsorbant activé puis calciné est résumé par organigramme suivant :

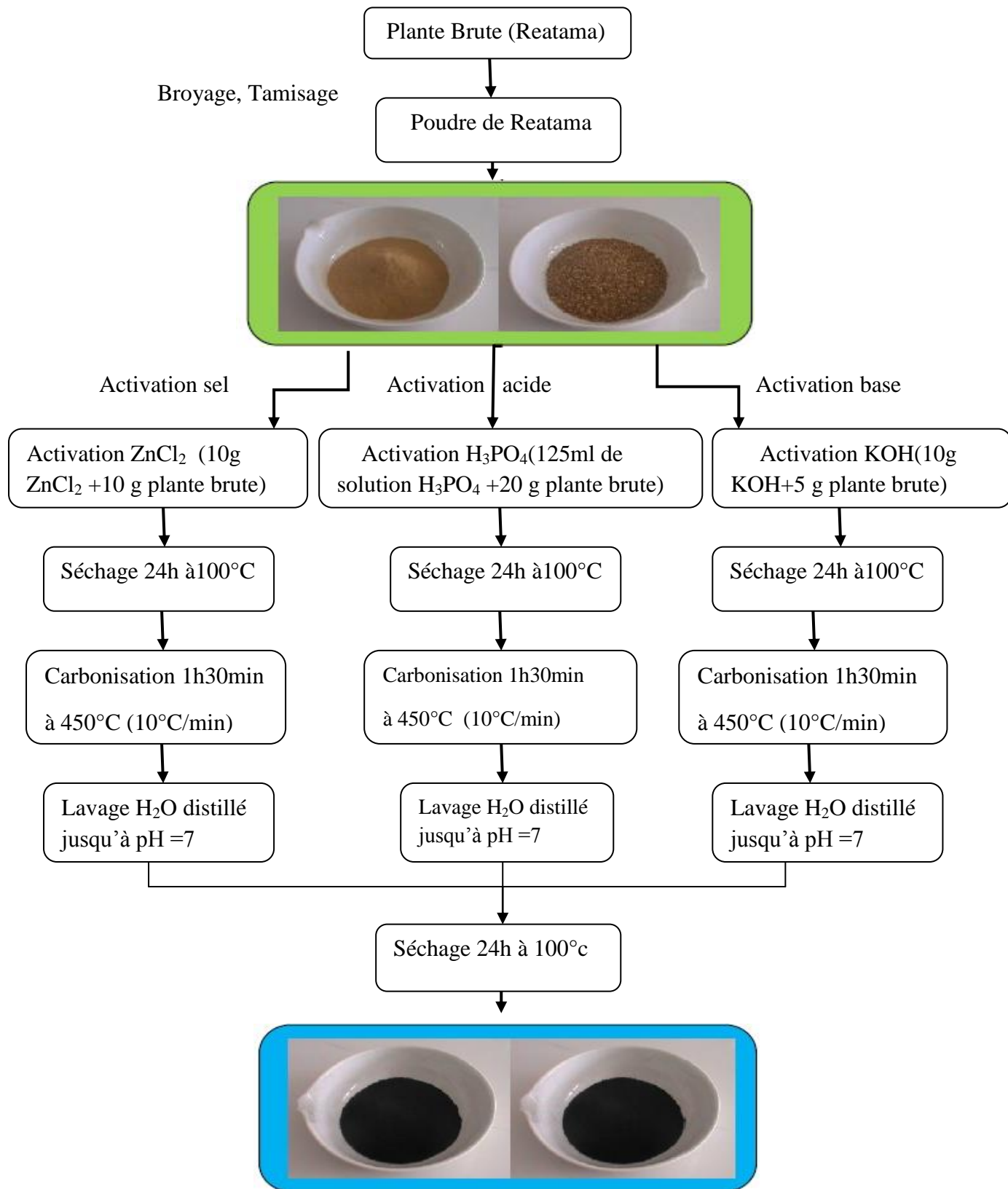


Figure III.1: Protocole de préparation de l'adsorbant.

III.4.L'analyses physico-chimique des charbons brute et activés :

III.4.1. Détermination de la teneur en humidité :

Tous les solides, par leur contact permanent avec l'air ou par leur stockage, se charge d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusent dans le corps de la substance, se font piéger dans la structure, même à la surface de ce dernier. La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètre [23].

Dans un creuset, on met 5 g de la plante brute et on le pèse. Ensuite on le met dans une étuve à 105°C pendant 1h. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur puis on le repese.

La formule suivante permet le calcul du taux d'humidité relatif de la plante :

$$H\% = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} * 100$$

Où :

M1: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

M2: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

III.4.2 Le taux de cendre :

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [23].

Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 450°C est maintenu pendant 1h30min à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse de nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} * 100$$

Où :

M_1 : la masse initiale du CA utilisée en (g).

M_2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g).

M_3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

III.4.3 Détermination de la densité apparente :

La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble fraction solide et pores. La détermination de la densité apparente consiste à peser une éprouvette de 100 ml vide, la remplir avec la plante broyées en poudre jusqu'à 100ml puis, la repeser [23].

La formule suivante permet le calcul de la densité apparente de la plante :

$$D = \frac{(P_1 - P_0)}{100}$$

P_0 : Le poids de l'éprouvette vide.

P_1 : Le poids de l'éprouvette remplie.

III.4.4 Détermination du pH du matériau adsorbant :

Dans un volume de 500 ml d'eau distillée (de pH connue), on introduit 1g de la plante (brute, calciné ou activé) de façon à la mouiller totalement. Le mélange est laissé au repos pendant 24 heures, puis on mesure son pH à température ambiante. L'opération est répétée trois fois afin d'avoir un pH moyen du matériau adsorbant [23].

III.4.5 Détermination du pH isoélectrique (pHzpc) :

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface. La présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peuvent changer le potentiel des charges de surface des adsorbants [23]. La détermination du PZC se fait en deux étapes :

— 10 mg du matériau adsorbant est ajoutée à 50 ml KNO₃ à différents pH (allant de 1 à 13). Le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.

- La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, on trace les courbes $pH_i - pH_f = f(pH_i)$.

III.4.6 Test de relargage :

Afin de vérifier si l'adsorbant libère des protons dans le milieu réactionnel, un test est effectué en prenant 50 ml d'eau bi-distillée de pH égal à 6.86 dans lequel, on ajoute une masse de 0.1 g d'adsorbat. Le mélange est soumis à une agitation de 250 tr/min à 20 °C durant 4 heures. Le tracé du graphe pH en fonction du temps a permis de savoir, si l'adsorbant libère ou non les protons en solution [22].

III.5. Techniques de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques de la plante à savoir :

- ✓ La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie de la plante,
- ✓ La spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les carbonates ($CaCO_3$) et les groupements structuraux présents,
- ✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) et (DTG) pour suivre le comportement thermique de la plante [2].

III.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur les échantillons suivants :

- a) Reatama Retam brute,
- b) Charbon actif obtenu par calcination,
- c) Charbons actifs obtenu par activation.

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à comptage digital.

L'analyse DRX permet de connaître l'état cristallin ou amorphe de l'adsorbant par un simple balayage rapide du goniomètre entre 5 et 140 degré. Ce diffractogramme permet de localiser le domaine d'angle contenant les pics caractéristiques, une fois ce domaine repéré, un balayage long du goniomètre est effectué pour déterminer avec précision les angles correspondants aux pics spécifiques. L'identification des phases

de l'échantillon se fait par comparaison aux fiches indexées dans la banque de données. La présence des pics pour des angles donnés confirme l'état cristallin, par contre l'absence de pics confirme l'état amorphe de l'échantillon [2].

III.5.2 Analyse par Spectroscopie infra-rouge (FTIR) :

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat [2].

III.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement. Ce qui permet le suivi des réactions chimiques susceptibles de se produire au sein de la substance. Dans ce travail, les analyses thermogravimétriques sont effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique. L'échantillon subit un traitement thermique à partir de 33 °C jusqu'à 500 °C avec une vitesse constante programmée à 20 °C par minute [2].

III.6. Etude paramétrique :

L'étude paramétrique consiste à optimiser les paramètres qui influent sur la capacité d'adsorption des colorants sur un adsorbant préparé à partir d'une plante « Reatama Retam » traité par voies chimique et physique. Les paramètres sont les suivants :

- Le temps de contact,
- Le pH du milieu,
- La concentration initiale du colorant,
- La vitesse d'agitation,
- L'effet de la masse d'adsorbat,
- La température.

L'adsorption des colorants du BM et du Rh6G sur les différents adsorbants étudiés (Brute, calciné, activé H₃PO₄, activé ZnCl₂, activé KOH) ont été effectuées en «batch ».

Pour chaque étude, les conditions de travail seront précisées, et les concentrations résiduelles en colorants « bleu de méthylène » et « Rhodamine 6G » seront déterminées par le biais des courbes d'étalonnage tracées au préalable. Le paramètre optimal est déduit par le tracé des graphes de rendement d'élimination en polluant en fonction du paramètre étudié.

III.6.1. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants:

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [2].

0.05g des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 25 ml du BM ou du Rh6G de concentration initiale C_0 (20mg.L⁻¹).

La série du flacon fermé est disposée sur un secoueur (8 postes) à température ambiante.

Une agitation à 400 tr/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont filtrés. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [2]:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{m}$$

Où :

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_{eq} : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

m : la masse de l'adsorbant en (g).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par le rendement d'élimination des colorants :

$$R\% = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} * 100$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM ou du Rh 6G fixé.

III.6.2. Effet du pH :

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM et du Rh 6G sur la plante brute et les charbons actifs obtenus, on a préparé différents échantillons à différents pH (allant de 2 à 12) en utilisant 25ml de chaque colorant de concentration 20mg/l, 50 mg de l'adsorbant (à une température ambiante) et un temps de contact de 180 min pour brute et 120 min pour les charbons.

Le pH est ajusté à la valeur souhaitée par l'ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH de concentration de 0.1M.

III.6.3. Effet de la concentration initiale :

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de Méthylène et Rhodamine 6G ont effectuées en utilisant 25ml de chaque colorant et 50 mg de l'adsorbat à une température ambiante et à un temps de contact de 180 min pour brute et 120 min pour les charbons.

La concentration initiale du Bleu de méthylène et Rhodamine 6G sont comprises entre (5 mg/L et 100 mg/L). Les échantillons obtenus après filtration ont été analysés par spectrométrie UV-visible.

III.6.4. Effet de la vitesse d'agitation :

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée.

Pour cet étude, en utilisant 25ml de chaque colorant de concentration 20mg/l et 50 mg de l'adsorbat à une température ambiante et à un temps de contact de 180 min pour brute et 120 min pour les charbons. Les vitesses d'agitation utilisées sont comprises entre 100 et 400 tr/min.

III.6.5. Effet de la masse :

L'effet de la masse de la plante brute et des charbons actifs sur l'adsorption du BM et du Rh 6G, consiste à varier la masse de l'adsorbat de 0.01g, 0.02g, 0.03g, 0.05g et 0.07g, la concentration des deux colorants est 20mg/l, à température ambiante et un temps de contact de 180 min pour la plante brute et 120 min pour les charbons.

III.6.6. Effet de la température :

L'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et Rhodamine 6G sont étudiées en utilisant les mêmes rapports solide-liquide (0.05g, 25 ml du colorants) et les mêmes concentrations initiales (20 mg/l) du polluants indiquées précédemment pour chaque solide.

La vitesse d'agitation est fixée à 400 tours/min. L'étude de l'adsorption est faite pour les températures allant de 20 à 60°C.

IV.1. Résultats d’analyses effectuées sur les matériaux adsorbants obtenu :

VI.1.1. L’Humidité et le Taux de Cendre :

L’analyse élémentaire de quelques adsorbants est donnée dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Résultats d’analyses d’humidité et du taux de cendre de nos adsorbants comparé à la littérature.

Adsorbant		Humidité(H %)	Taux de cendre (C %)	Référence
Reatama Retam	Brute	3,2	56,52	Notre étude
	Calciné	1,24	56,52	
	Activé H ₃ PO ₄	0,175	31,70	
	Activé ZnCl ₂	1,843	32,19	
	Activé KOH	2,17	51,4	
Noyaux d’olive brute		-	51,04	[45]
Noyaux d’abricot brute		4,01	48,45	[46]
Noyaux des dattes brute		5,55	42,31	[24]

A partir des résultats du **tableau VI.1**, on remarque que les taux de cendre des différents matériaux décroît dans le sens suivant $C \%_{brute} = C \%_{calciné} > C \%_{Act\ KOH} > C \%_{Noyaux\ d'olive\ brute} > C \%_{Noyaux\ d'abricot\ brute} > C \%_{Noyaux\ des\ dattes\ brute} > C \%_{Act\ ZnCl_2} > C \%_{Act\ H_3PO_4}$. Ce qui confirme que les matériaux utilisés (Reatama Retam brute et calcinée) sont riche en carbone comparativement aux noyaux d’olive, aux noyaux d’abricot et aux noyaux des dattes cités dans la littérature (tableau IV.1). Donc ce matériau offre éventuellement un nombre de site actifs plus important.

En outre Reatama Retam activé par H₃PO₄ présente le taux d’humidité le plus faible donc les sites actifs sont plus disponible à l’adsorption comparativement aux autres échantillons étudiés et aux échantillons cités dans la littérature.

VI.1.2. Détermination de la densité apparente :

La densité apparente est la densité du solide sec, concernant l'ensemble fraction solide et pores.

$$D = \frac{(P_1 - P_2)}{100}$$

Après calcul, on a trouvé :

P₂ : 109.62 g.

P₁ : 163.46 g.

La densité apparente de la plante brute est de 0.538 g/ml.

Nos résultats corroborent avec les résultats publiés en littérature pour noyaux d'olives dont la densité apparente est égale à 0.768 g/ml [23].

VI.1.3. Détermination du pH du matériau adsorbant:

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (VI.2).

Tableau VI .2. Les mesures du pH de Reatama et quelques adsorbants cité dans la littérature.

Adsorbant		N° d'essai			pH de l'eau distillé	pH myo de solution	Référence
		1	2	3			
Reatama Retam	Brute	6,62	6,55	6,51	6,59	6,56	Notre etude
	Calciné	9,89	9,95	9,97		9,93	
	Activé H ₃ PO ₄	2,58	2,61	2,63		2,6	
	Activé ZnCl ₂	6,85	7,54	7,03		7,14	
	Activé KOH	7,98	8,21	8,08		8,09	
Noyaux d'olives brute		4,08	4,10	4,06	6,84	4,08	[23]

Après calcination de Reatama Retam, le pH passe d'un milieu acide vers un milieu basique. Ce ci peut être expliqué par le fait qu'on utilise la plante Reatama Retam sans traitement préalable et lors de la calcination on a constaté un dégagement de fumée noire (du probablement au dégagement d'alcools, ...) dans les travaux avenir on suggère de faire l'extraction et d'utiliser la plante après extraction.

VI.1.4. Détermination du pH isoélectrique (pH_{ZPC}):

Les résultats du pH isoélectrique (pH_{ZPC}), des différents adsorbants, sont présentés dans les figures

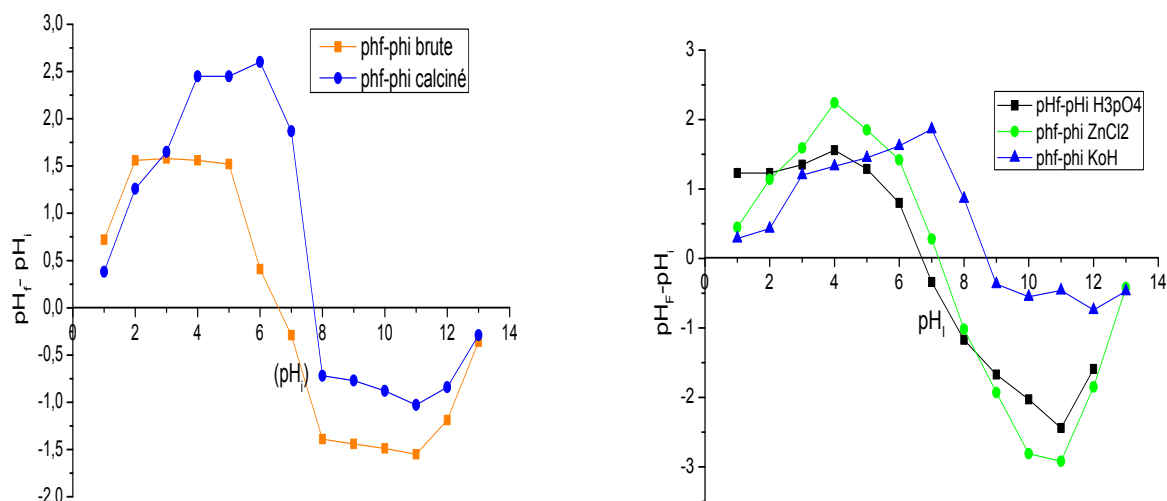


Figure VI.1 : points isoélectriques des adsorbants avant et après activation.

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue correspond au pH_{ZPC} de nos matériaux.

Les valeurs des points isoélectriques de différents supports sont représentées dans le **tableau VI.3.**

Echantillons	RR Brute	RR Calciné	Act H ₃ PO ₄	Act ZnCl ₂	Act KOH
pH _{PZC}	6,5266	7,7530	6,7042	7,1272	9,0319

Pour des pH supérieurs aux valeurs indiquées précédemment, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement. Le pH_{PZC} pour Act KOH est légèrement basique, celui de Act ZnCl₂ et RR calciné sont neutres alors que celui de RR Brute et Act H₃PO₄ est légèrement acide.

VI.1.5. Test de relargage :

La figure VI.2 représente la variation du pH en fonction du temps. Cette étude nous a permis de savoir si la biomasse libère ou non des protons en solution.

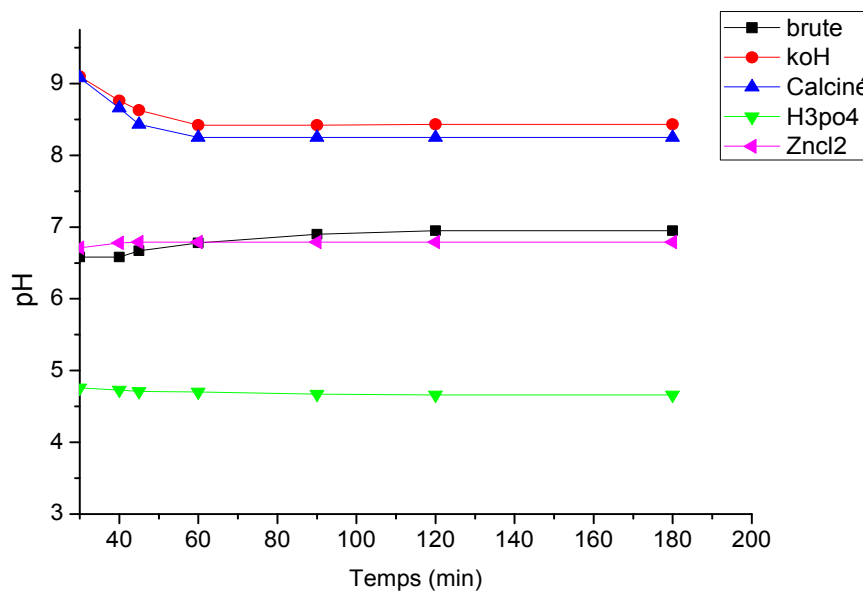


Figure VI.2: Test de relargage des adsorbants dans l'eau bidistillée.

La figure IV.2 montre que la variation du pH est significative pour une durée de temps de 3h (180 min). Nous pouvons dire que l'adsorbant (Reatama brute, calciné, activé KOH, activé H₃PO₄ activé ZnCl₂) ne libère pas de protons en solution aqueuse et qu'il garde un pH constant respectivement de l'ordre de 5,91 ; 8,81 ; 9,45 ; 4,73 ; 6,69.

VI.2. Résultats de la caractérisation des adsorbants:

VI.2.1. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR) :

Les adsorbants sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) sur des pastilles à base de KBr.

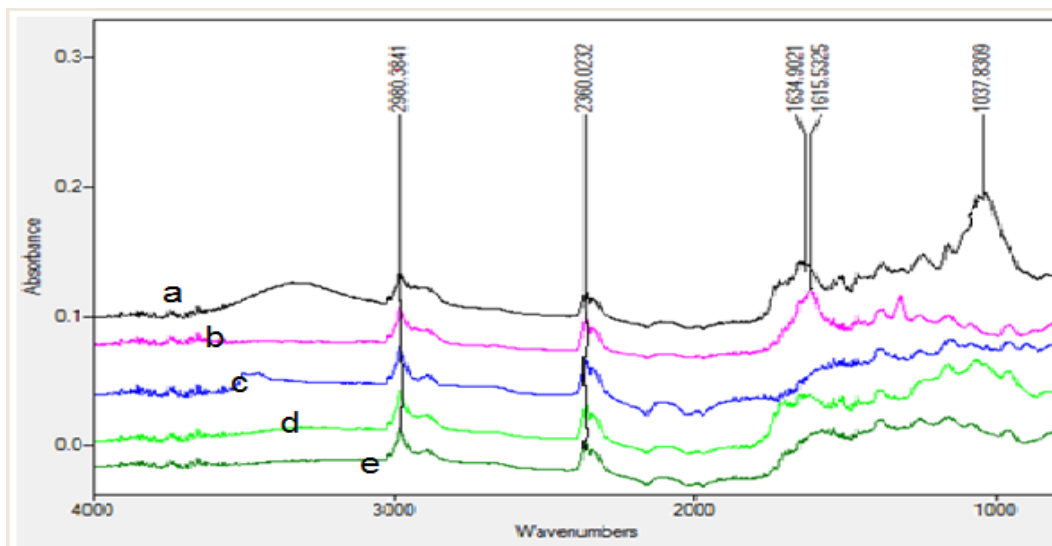


Figure VI.3 : Spectres infra rouge des charbons (a) brute, (b) KOH, (c) calciné (d) H₃PO₄ et (e) ZnCl₂.

L'examen du spectre (**figure VI.3**), montre les différentes bandes d'adsorption caractéristiques larges et fines. Ces spectres sont attribuées à l'existence des fonctions organiques telles que (-C-H, C≡N, -C-O, -C=C). Notons que ces groupements fonctionnels sont responsables des forces d'attraction entre les sites chargés positivement de l'adsorbant et les charges négatives de l'adsorbat. La nature des bandes caractéristiques est identifiée selon la table internationale [35].

Tableau VI.4: Indexation des bandes d'absorptions des charbons actifs selon la table internationale :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Groupement
2980,3841	-C-H	-CH ₃ - (alcanes)
2360,023	C≡N	Nitriles
1634,902 -1615,532	-C=C	Aromatique
1037,830	C-O	Alcools primaires

Nos résultats coïncident avec les résultats cités par la littérature [2].

VI.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

Les résultats de diffraction des rayons X des matériaux bruts et des différents charbons actifs obtenus sont représentés sur la Figure (VI.4, VI.5, VI.6, VI.7, VI.8).

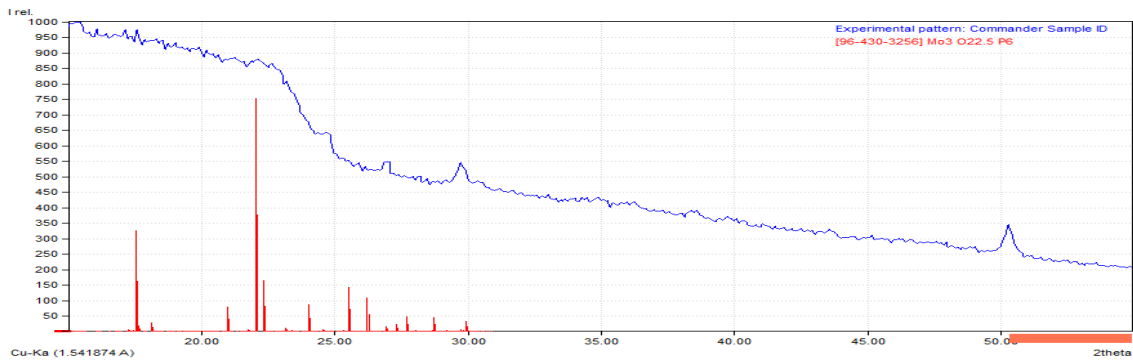


Figure VI.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante bruts.

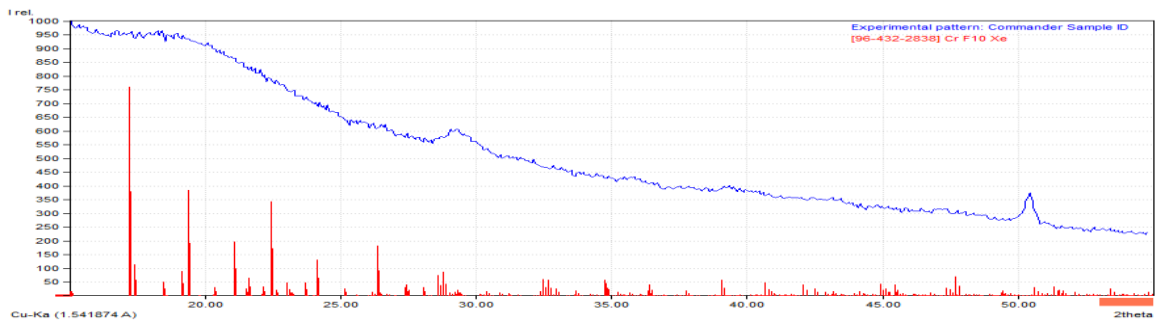


Figure VI.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante calcinée.

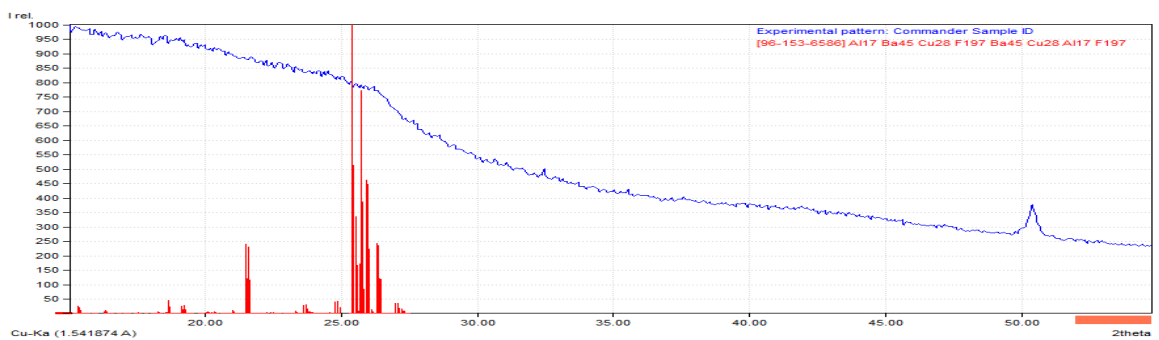


Figure VI.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante Act H₃PO₄.

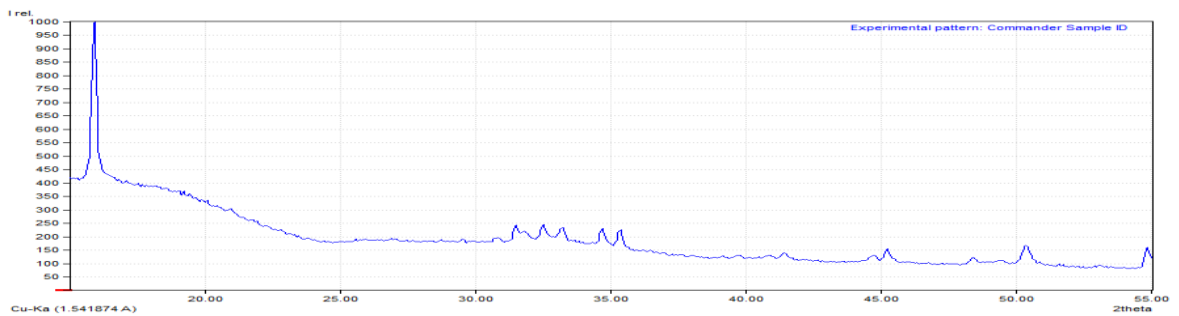


Figure VI.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act ZnCl₂.

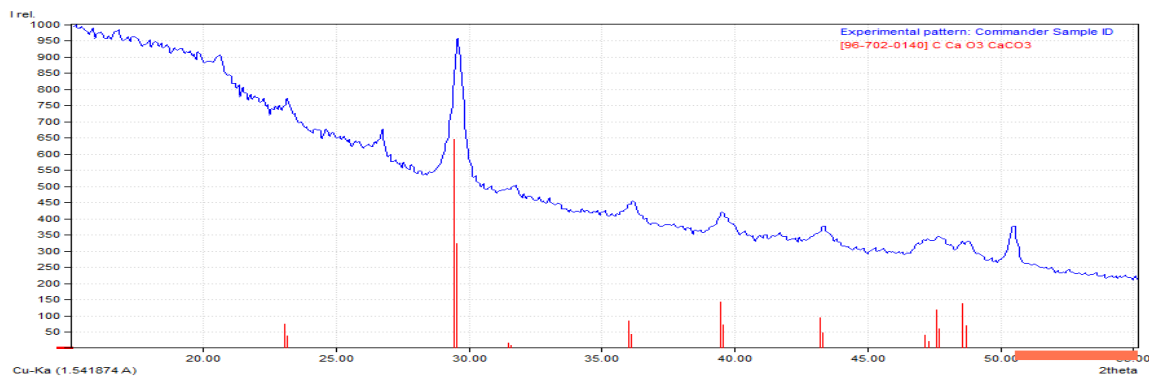


Figure VI.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act KOH.

Les figures (VI.4, VI.5, VI.6, VI.7, VI.8) montrent en générale une structure cristalline pour Act ZnCl₂ (16,79°) et pour Act KOH (29,75°). Pour les autres échantillons (brute, calciné et Act H₃PO₄), elle présente une structure amorphe.

VI.2.3. La thermogravimétrie (ATG) ATG/DTG :

Les résultats d’analyse thermique du matériau brut sont représentés sur la **figure VI.9** et la **figure VI.10**:

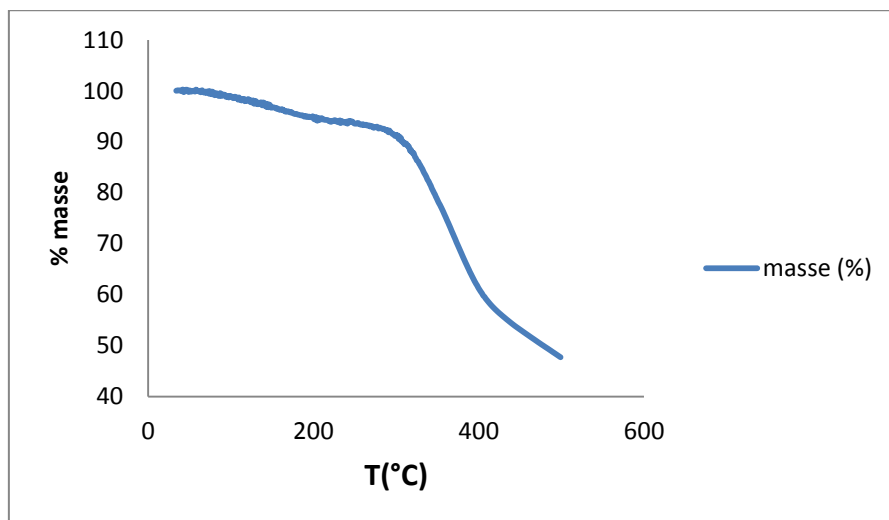


Figure VI.9: L’analyse thermique (ATG) sous air pour la plante brute.

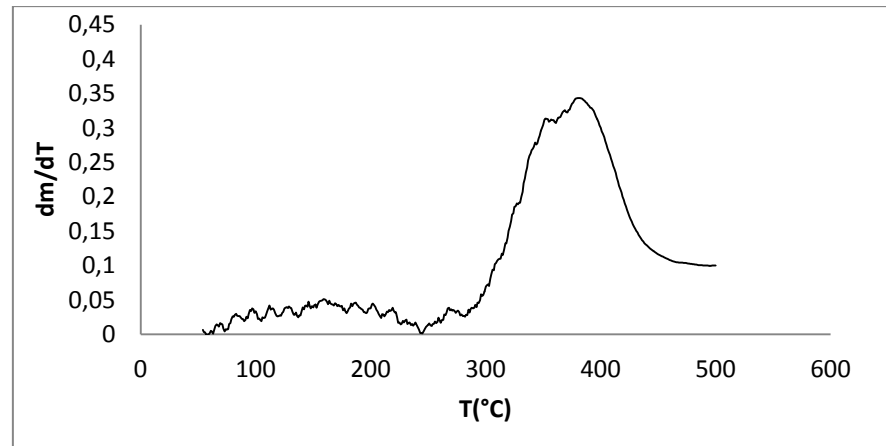


Figure VI.10. DTG pour la plante Brute.

L'évolution de la perte en masse de la plante brute durant le traitement thermique peut être divisée en deux étapes [2] :

La première perte de masse de la plante brute est de **93,28%** due à la libération de l'eau adsorbé. L'autre étape de la réaction de décomposition, correspondent à une perte de masse de **59,1%** (maximum valeur à 409°C).

Le mécanisme de la décomposition thermique des charbons actifs repose sur la division de la température en intervalles. Premièrement la pectine est évaporée totalement à partir de (100°C), ensuite la transformation de la plante en charbon actif entre (400-450°C).

VI.3. Résultats de l'élimination des colorants (BM et Rh 6G) :

VI.3.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de Bleu de méthylène et Rhodamine 6G sur les charbons actifs (brute, calcinée et activés) :

Pour comparer entre les différents adsorbants, on a représenté sur la **figure VI.10** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM et du Rh 6G sur les échantillons Brute, Calciné, Activé (H₃PO₄, ZnCl₂, KOH).

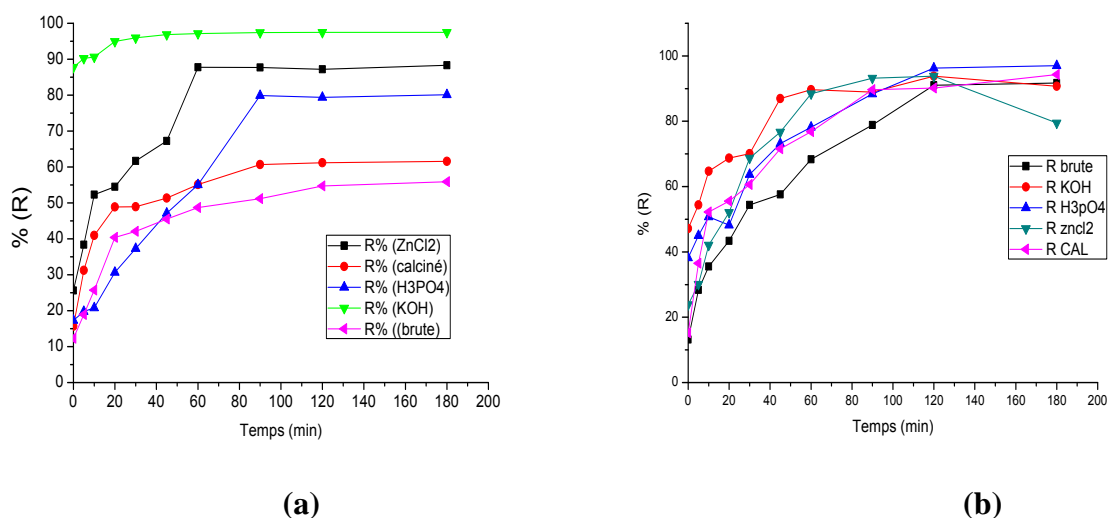


Figure VI.11 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du (a) Rh 6G et du (b) BM sur les charbons actifs bruts et activés.

Tableau VI.5. Le temps de contact et le rendement sont résumés dans le tableau suivant :

Colorants Echantillons	Rhodamine 6G (Rh 6G)		Bleu de Méthylène (BM)	
	R%	t (min) de la stabilisation	R%	t (min) de la stabilisation
Brute	54,71	120	91,03	120
Calcinée	60,65	90	94,3	180
Act H₃PO₄	79,87	90	96,28	120
Act ZnCl₂	79,44	60	93,17	90
Act KOH	87,75	60	93,79	120

Pour la Rh 6G, le temps d'équilibre est :

- Plus long (120 min) pour RR brute,
- Moyen (90 min) pour RR calcinée et Act H₃PO₄,
- Très court (60 min) pour Act ZnCl₂ et Act KOH.

Pour le BM, le temps d'équilibre est :

- Plus long (180 min) pour RR calcinée,
- Moyen (120 min) pour RR brute, Act H₃PO₄ et Act KOH,
- Très court (90 min) pour Act ZnCl₂.

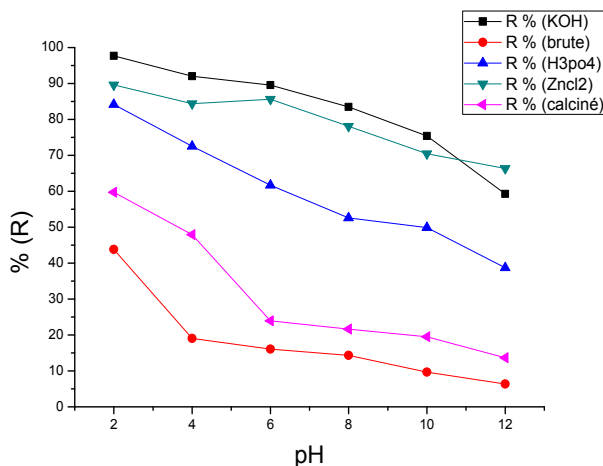
En conclusion, le temps d'équilibre pour Rh 6G est plus grand que pour BM.

Ceci est dû probablement à la différence de taille entre les deux colorants.

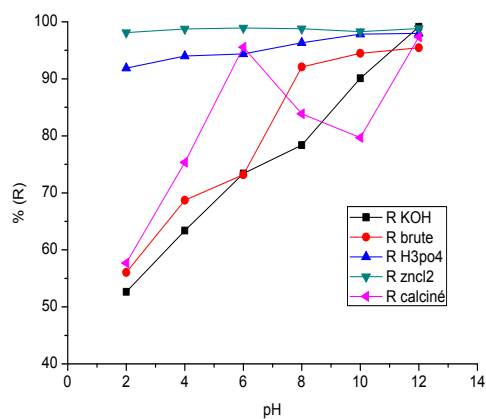
Ceci est confirmé par le rendement d'élimination du BM (91,03- 96,28) qui est dans tous les cas supérieure au rendement d'élimination de Rh 6G (54,71- 87,75) pour tous les matériaux utilisés.

VI.3.2. Effet du pH :

Les résultats sont représentés sur la **figure VI.12**.



(a)



(b)

Figure VI.12 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du (a) Rh 6G et du (b) BM sur les charbons actifs bruts et activés.

A partir de la **Figure VI.12** on observe une légère augmentation du rendement d'élimination du BM lorsque le pH de la solution augmente pour la plante brute et les charbons actifs. La petite évolution de rendement dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieure au pH_{pzc} de la plante brute, calciné, activé par (H_3PO_4 , $ZnCl_2$ et KOH) le $pH_{pzc} = (6,52 ; 7,73 ; 6,7 ; 7,12$ et $9.03)$ respectivement, la surface de la plante brute et des charbons actifs est chargé négativement et les molécules de colorant cationiques (BM) en solution sont chargées positivement.

Dans le cas de Rhodamine 6G (Rh 6G) on observe une diminution de rendement lorsque le pH de la solution augmente pour la plante brute et les charbons actifs. La surface de la plante brute et des charbons actifs est chargé positivement lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} et les molécules de colorant anionique (Rh 6G) en solution sont chargées négativement.

VI.3.3. Effet de la masse :

L'effet de la masse de la plante brute et les Charbons actifs (calciné, Act H_3PO_4 , Act $ZnCl_2$, Act KOH) sur l'adsorption du BM et du Rh 6G est représenté sur la **figure VI.13**:

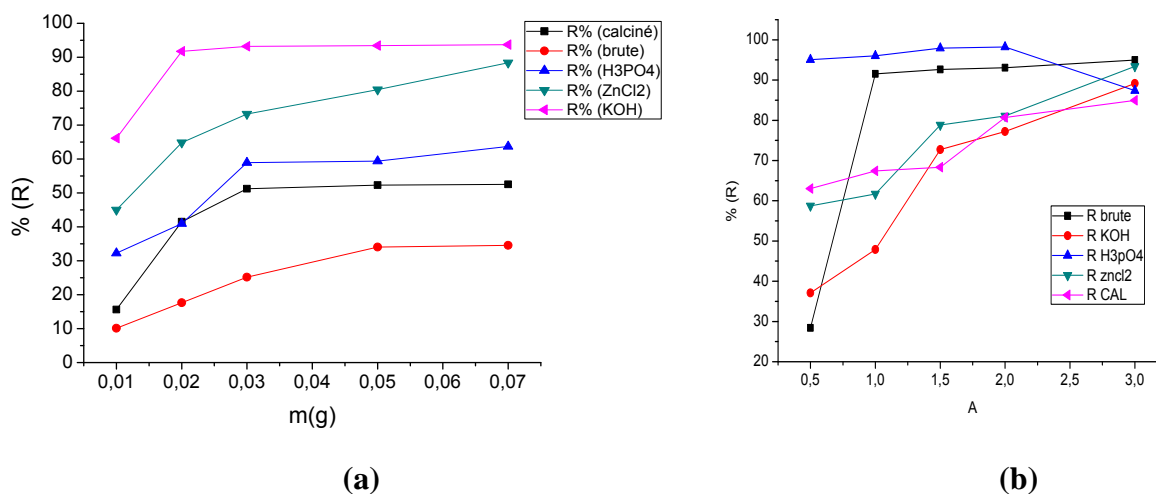


Figure VI.13: Influence de la masse sur l'adsorption du (a) Rh 6G et du (b) BM sur les charbons actifs brute et activé.

La **Figure VI.13** nous donne le rendement du BM et du Rh 6G adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse

de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites d'adsorption disponible.

VI.3.4. Effet de la vitesse d'agitation :

L'effet de la vitesse d'agitation de l'adsorption du BM et du Rh 6G sur la plante brute et les charbons actifs (calciné, Act H₃PO₄, Act ZnCl₂, Act KOH) est représenté sur la **figure VI.14 :**

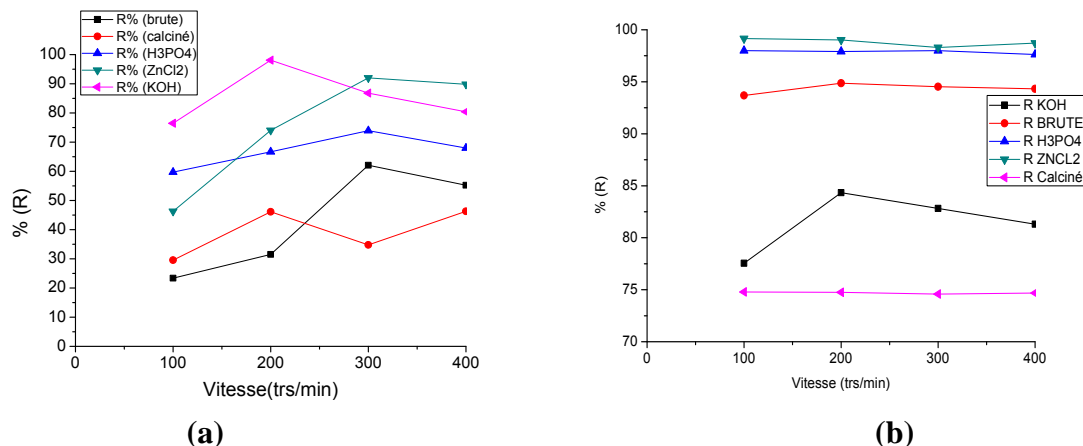


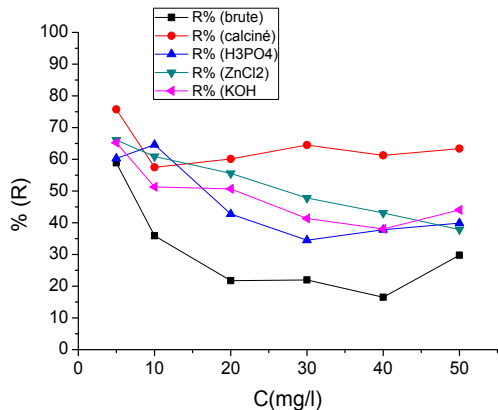
Figure VI.14 Influence de la masse sur l'adsorption du (a) Rh 6Get du (b) BM Sur les charbons actifs brute et activé.

En faisant varier les vitesses d'agitation de 100 à 400 tr/min, la capacité d'adsorption augmente. Le maximum d'adsorption est observé pour une vitesse d'agitation, 300 tr/min (brute, H₃PO₄ et ZnCl₂) pour 200(calciné, KOH) tr/min (cas de Rh 6G).

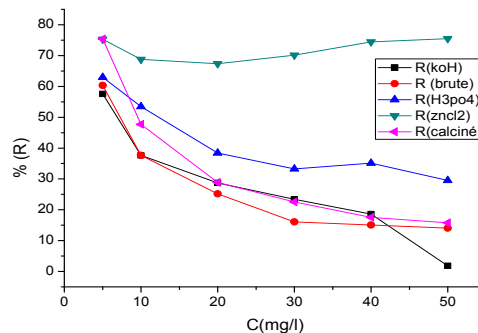
Pour le cas de BM, on remarque que la capacité d'adsorption est maximale pour la plante Act KOH et la capacité d'adsorption pour (brute, calciné, H₃PO₄ et ZnCl₂) reste presque stable.

VI.3.5. Effet de la concentration initiale :

L'effet de la concentration initiale de l'adsorption du BM et du Rh 6G sur la plante brute et les charbons actifs (calciné, Act H₃PO₄, Act ZnCl₂, Act KOH) est représenté sur la **figure VI.15.**



(a)



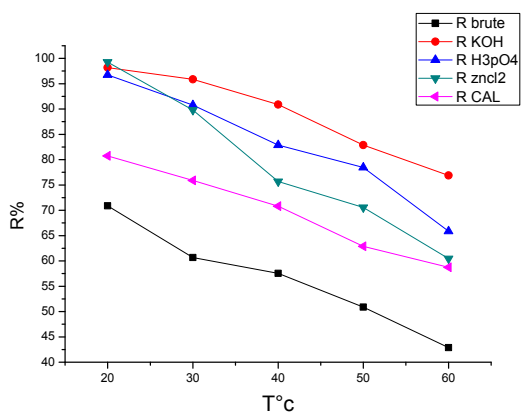
(b)

Figure VI.15 : Influence de la concentration sur l'adsorption du (a) Rh 6G et du (b) BM sur les charbons actifs brute et activé.

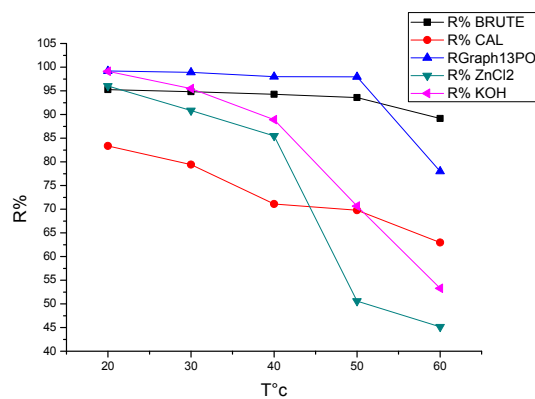
La **figure VI.15**, nous donne le rendement du BM et du Rh 6G adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des deux colorants diminue lorsque la concentration de l'adsorbat augmente.

VI.3.6. Effet de la température :

L'effet de la concentration initiale de l'adsorption du BM et du Rh 6G sur la plante brute et les charbons actifs (calciné, Act H₃PO₄, Act ZnCl₂, Act KOH) est représenté sur la **figure VI.16**:



(a)



(b)

Figure VI.16 : Influence de la température sur l'adsorption du (a) BM et du (b) Rh 6G sur les charbons actifs brute et activé.

La **figure VI.16**, traduit l'effet de la température sur les rendements d'élimination. En effet quand la température augmente, les rendements d'élimination diminuent et l'adsorption est maximale à 20°C.

VI.4. Classification des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption du BM et du Rh 6G sur les différents adsorbants sont représentées sur la figure VI.17

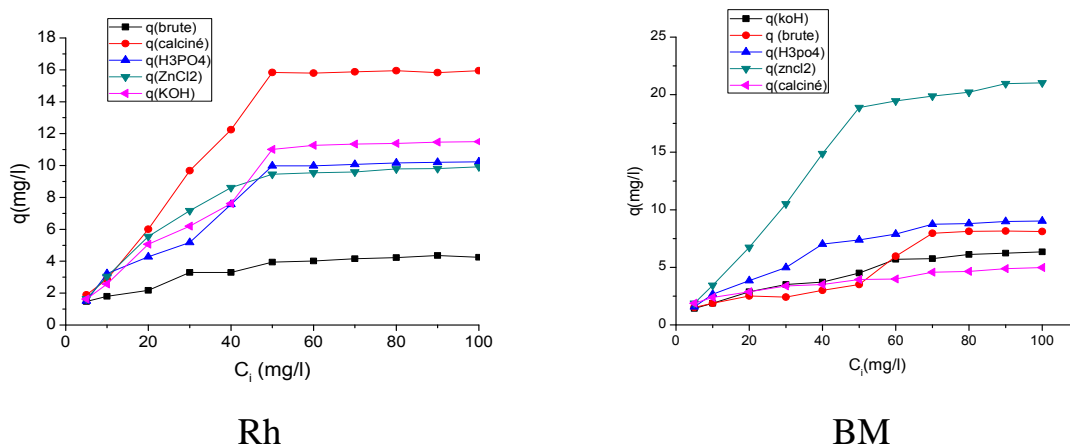


Figure VI.17 : Classification des isothermes d'adsorption Rh 6G et BM.

Les isothermes d'adsorption sont classées selon la classification de Gibbs (tableau VI.17 [37]).

Tableau VI.6. Classification des isothermes d'adsorption Rh 6G et BM :

Echantillon	Rhodamine 6G (type)	Bleu de Méthylène (type)
Brute	L: Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.	S: Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.
Calciné	C: La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites.	H: : Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
H ₃ PO ₄	S: Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.	H: : Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

KOH	S: Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorption.	H: : Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
ZnCl ₂	H: Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.	C: La ligne droite, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites.

VI.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants (BM et de Rh 6G) :

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption des colorants BM et de (Rh 6G) sur les adsorbants étudié, on a appliqué plusieurs modèles cinétiques (entre autre pseudo premier ordre, pseudo second ordre et pseudo troisième ordre) [29-31]. Le modèle pseudo second ordre (type1) donne un coefficient de corrélation proche de 1.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (VI.18 ; VI.19 ; VI.20 et VI.21 ; VI.22).

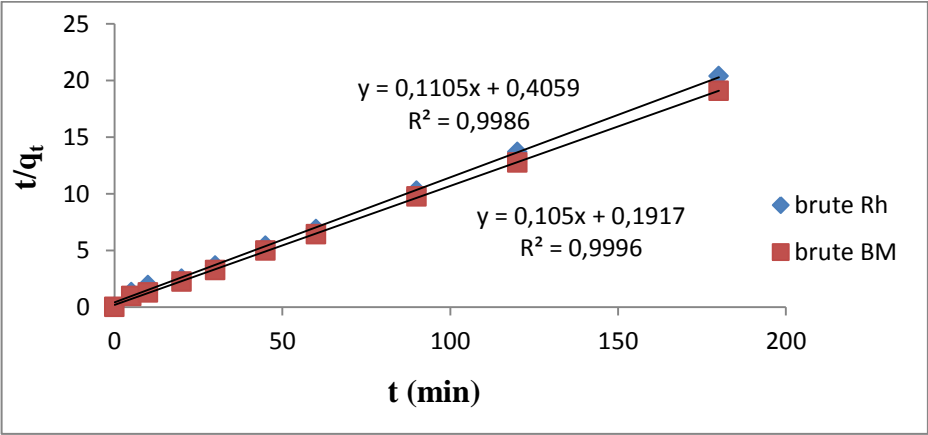


Figure VI.18: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Brute, le modèle pseudo-ordre 2.

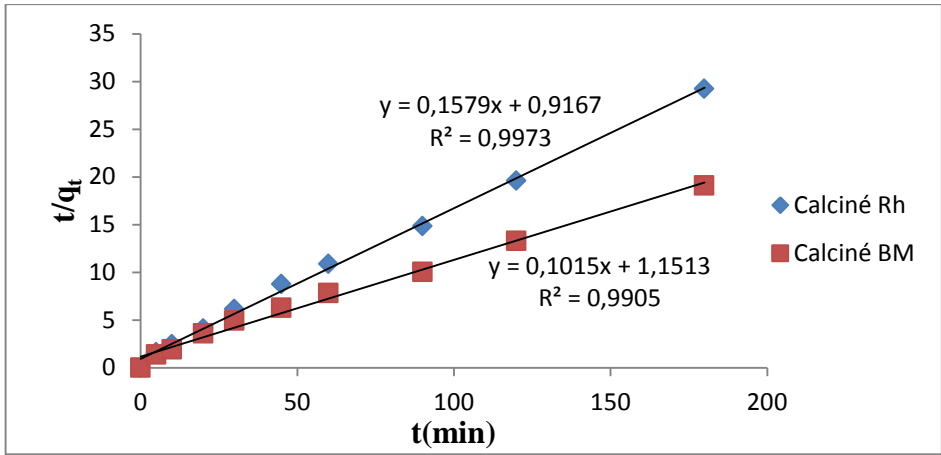


Figure VI.19 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Calciné, le modèle pseudo-ordre 2.

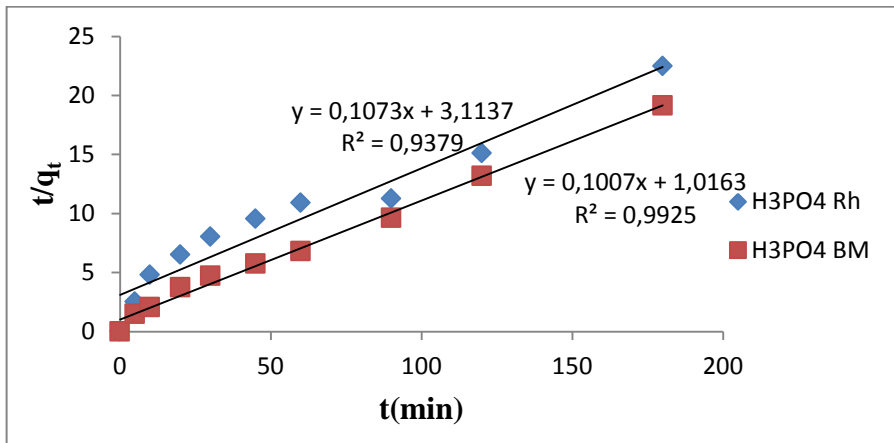


Figure VI.20: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Activé par H₃PO₄, le modèle pseudo-ordre 2.

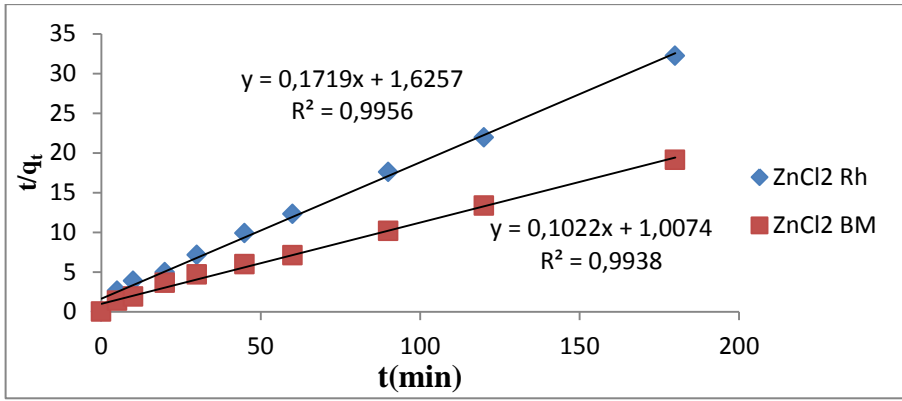


Figure VI.21 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Activé par ZnCl₂, le modèle pseudo-ordre 2.

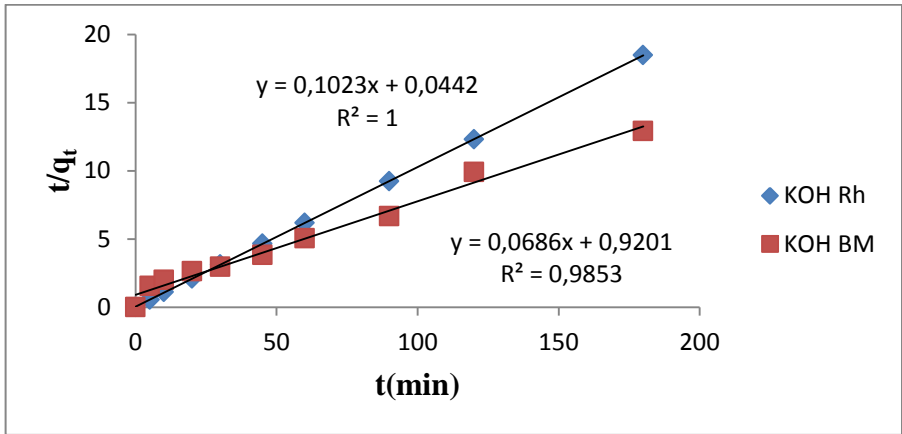


Figure VI.22: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du Rh6G en fonction de temps pour la plante Activé par KOH, le modèle pseudo-ordre 2.

On remarque que le modèle cinétique de pseudo-second ordre (type 1) décrit parfaitement les résultats expérimentaux et les coefficients de corrélation obtenus selon les droites de régression sont très proches de l'unité. Ceci confirme la linéarité des droites. De plus, les capacités maximales d'adsorption expérimentale et calculée sont très proches, ceci confirme que le modèle cinétique de pseudo-second ordre de (type 1) est approprié pour décrire les résultats expérimentaux.

Tableau VI.7. Résultats des modèles Pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de l’adsorption du BM et du Rh 6G en fonction de temps.

Pseudo-second-ordre (Linéaire)								
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$								
Echantillon	Bleu de méthylène				Rhodamine 6G			Q _{exp}
	R ²	K ₂	q _{cal}	Q _{exp}	R ²	K ₂	q _{cal}	
Brute	0,99	0,058	9,52	9,41	0,99	0,023	9,174	8,778
Calciné	0,99	0,008	9,90	9,13	0,99	0,020	6,451	6,115
Activé H₃PO₄	0,99	0,007	10,20	9,27	0,96	0,002	10	7,979
Activé ZnCl₂	0,99	0,007	10,10	9,08	0,99	0,013	5,952	5,531
Activé KOH	0,99	0,0132	9,90	9,26	1	0,189	9,803	9,736

A partir des résultats des **tableau VI.7**, on remarque que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de *pseudo-second-ordre* avec un facteur $R^2 = (0,99 ; 0,99 ; 0,99 ; 0,99 ; 0,99)$ respectivement pour la plante brute, calciné et activé par (H₃PO₄ ,ZnCl₂ ,KOH) (cas de BM) et un facteur $R^2 = (0,99 ; 0,99 ; 0,96 ; 0,99 ; 1)$ respectivement pour la plante brute, calciné et activé (H₃PO₄ ,ZnCl₂ ,KOH) (cas de Rh 6G).

VI.6. Modélisation des isothermes d’adsorption des colorants (BM et de Rh 6G) :

Les isothermes d’adsorption les plus utilisés celle de Freundlich et de Langmuir.

Les figures VI.23 à VI.27 représentent la modélisation des isothermes d’adsorption du BM et de Rh 6G sur les différents adsorbants analysés.

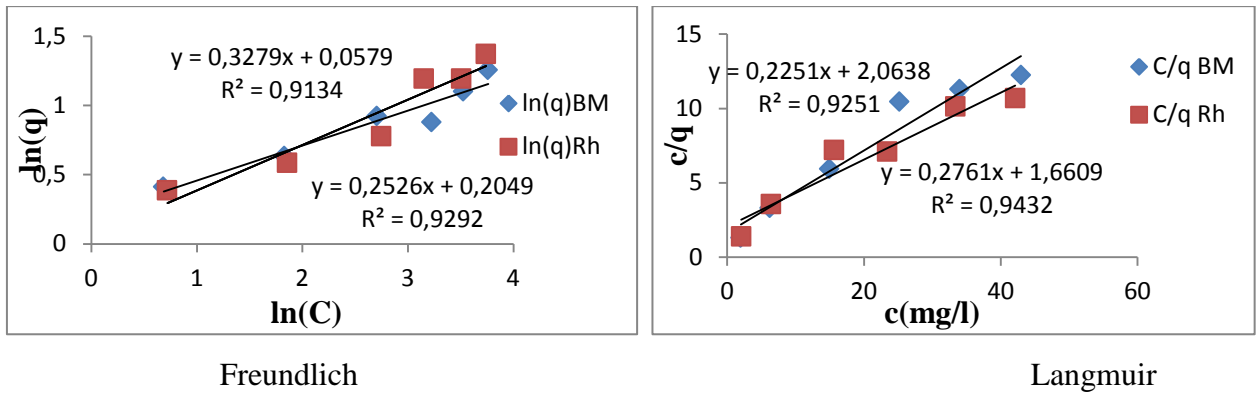


Figure VI.23 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante brute.

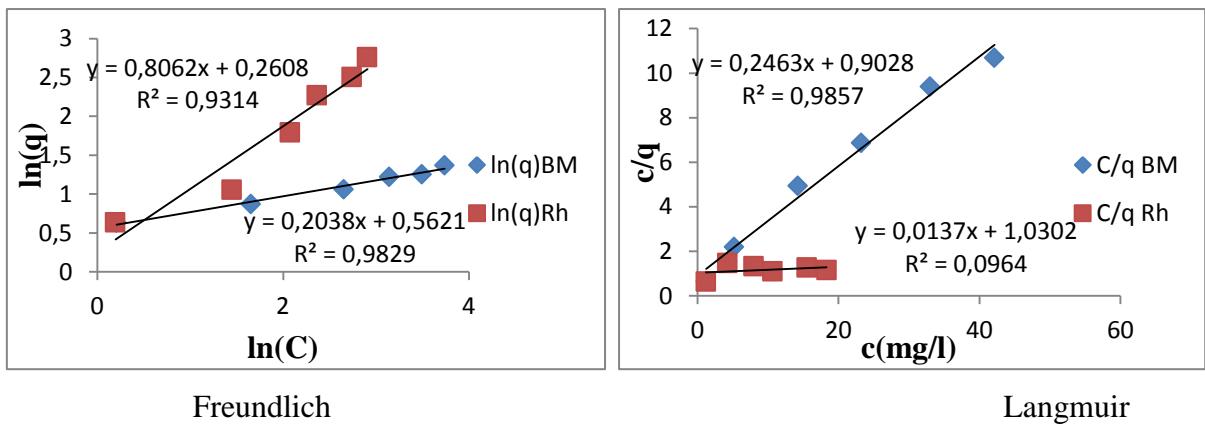


Figure VI.24: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante calciné.

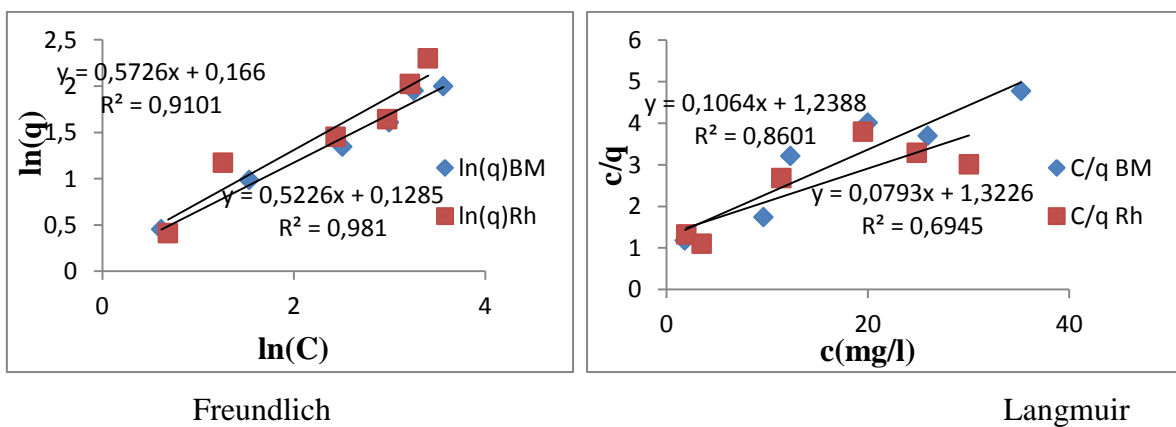
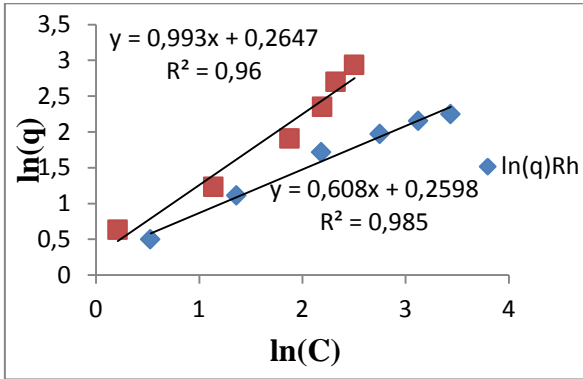
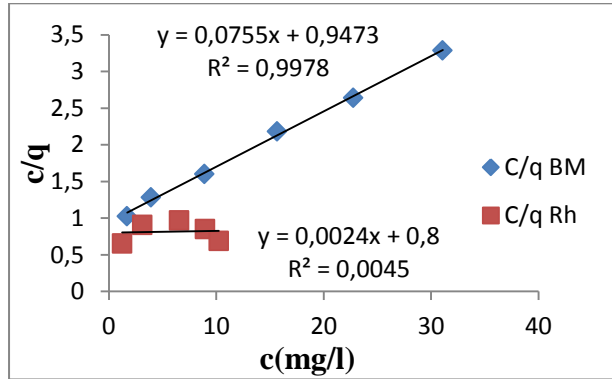


Figure VI.25 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante H₃PO₄.

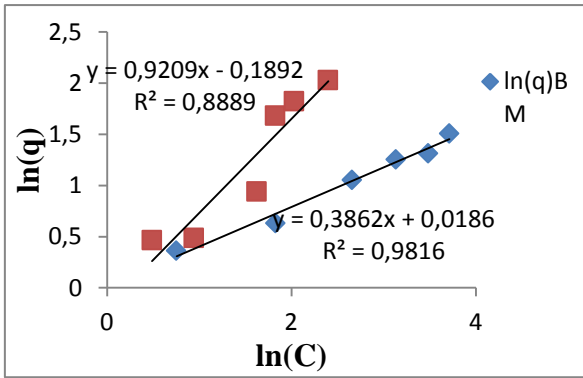


Freundlich

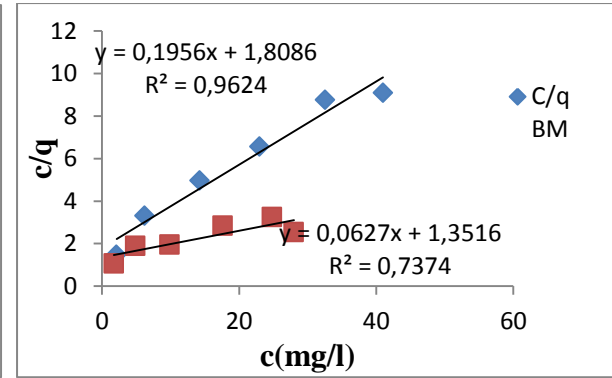


Langmuir

Figure VI.26 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante ZnCl₂.



Freundlich



Langmuir

Figure VI.27 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM et du Rh 6G sur la plante KOH.

Les paramètres caractérisant chaque modèle R^2 , K_f , n , K_l , Q_m sont regroupé dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8. Paramètre des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de BM et du Rh 6G.

Bleu de méthylène						
	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
Echantillon	R²	K_f	n	R²	K₁	Q_m (mg g⁻¹)
Brute	0,92	1,22	0,943	0,94	0,16	3,62
Calciné	0,98	1,75	0,203	0,98	0,27	4,05
Activé H₃PO₄	0,98	5,02	0,178	0,89	0,07	9,9
Activé KOH	0,98	1,01	0,386	0,88	3,88	0,99
Activé ZnCl₂	0,96	1,30	0,993	0,96	23,03	1,55
Rhodamine 6G						
	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
Echantillon	R²	K_f	n	R²	K₁	Q_m (mg g⁻¹)
Brute	0,91	1,0586	0,327	0,92	0,109	4,444
Calciné	0,93	1,296	0,906	0,09	0,012	76,92
Activé H₃PO₄	0,91	1,1805	0,572	0,69	0,059	12,658
Activé KOH	0,96	1,0523	0,65	0,73	0,045	16,12
Activé ZnCl₂	0,98	1,295	0,608	0,99	0,435	2,427

A partir de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes est proche de 1. Comparativement pour les deux modèles, le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour les deux colorants.

CONCLUSION

Cette étude porte sur l'utilisation de l'adsorption comme une méthode d'élimination des polluants en l'occurrence le bleu de méthylène et de la Rhodamine 6G, pouvant être contenu dans les eaux des rejets industriels par un adsorbant naturel «Reatama retam».

Les matériaux utilisés ont été caractérisés par : l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le taux d'humidité, le taux de cendre, le point isoélectrique et le teste de relagage ont été également déterminés.

L'examen de l'effet des paramètres opératoires à savoir le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration initiale du colorant et la température a permis de conclure :

- Le pourcentage d'élimination augmente au fur et à mesure que la concentration initiale du colorant diminue.
- Le pH basique favorise l'adsorption du BM et le pH acide favorise l'adsorption de la Rh 6G.
- La température n'influe pas sur l'adsorption et l'adsorption est athermique pour les deux colorants.

Le temps d'équilibre est atteint au bout 90 min pour la plante brute et calciné et il est atteint au bout de 60 min pour la plante Act $ZnCl_2$ et pour la plante Act H_3PO_4 (cas du Rh 6G). Alors qu'il est atteint au bout 120 min pour la plante brute et calciné et il est atteint au bout 90 min pour la plante Act $ZnCl_2$ et pour la plante Act H_3PO_4 (cas du BM).

- ✓ L'augmentation de pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente.
- ✓ la capacité d'adsorption pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min pour la plante brute, Act H_3PO_4 et Act $ZnCl_2$. Elle est de 200 tr/min pour la plante calcinée et Act KOH (cas de Rh 6G). Pour le cas de BM en remarquant que la capacité d'adsorption reste presque stable pour la plante (brute, calciné, H_3PO_4 et $ZnCl_2$) et la capacité d'adsorption est maximum pour la plante Act KOH à 200 tr/min
- ✓ Comparativement, le modèle de *pseudo-second-order (type I)* est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs avec un coefficient de corrélation très proche de l'unité
- ✓ Les isothermes d'adsorption des colorants BM et de la Rh 6G sur les charbons actifs en poudre sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption des colorants sur les charbons actifs est un processus athermique.

Références bibliographiques

- [1] : BENAÏSSA A. Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36. (2012).
- [2] : Benamraoui.F. Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (2014).
- [3]: Van der Zee F.P."An aerobic azo deyréduction".These de doctorat,wageningen University,the Netherlands (2002).
- [4]: Allal-benfakih. I.. Recherche quantitatives sur le criquet migrateur *Locusta migratoria* (Orth.Oedipodinae) dans le Sahara algérien. Perspectives de lutte biologique à l'aide de microorganismes pathogènes et de peptides synthétiques .thèse de doctorat N°17-2006.UNIV de limoge. Laboratoire UMR INRA 1061 Institut National Agronomique d'El Harrach. p27 (2006).
- [5]: Zille.A.. "Laccase Reactions for Textile Applications" .These doctorat,University do Minho Escola of Engenharia (2005).
- [6]: Badis.D.. "Removal of méthylène blue by adsorption onto Reatama Retam plant:kinetics and equilibrium study " (2016).
- [7]: Mittler R ; Merquiol E ; Hallak-Herr E ; Rachmilevitch S; Kaplan A ; Cohen M ;. Living under a "dormant" canopy: a molecular acclimation mechanism of the desert plant. *Retamaraetam.Plant J*; 25: 407–416 (2001).
- [8] : Farchichi, A. La lutte contre l'ensablement et pour la stabilisation des dunes: Essai de la fixation biologique des dunes en Tunisie présaharienne. Recherches sur la désertification dans la Jeffara. *Rev. Tunis. Geogr.* 12: 49–102 (1996).
- [9] : perrin R,pierre S.J.. "Chimie industrielle " 2 eme édition) (1999).
- [10]: Van der Zee F.P."An aerobic azo deyréduction".These de doctorat,wageningen University,the Netherlands (2002).

- [11]: Zille.A."Laccase Reactions for Textile Applications" .These doctorat,University do Minho Escola of Engenharia (2005).
- [12]: Bizani E, Fytianos kpoulios I,Tsiridis V."Photo,catalytic decolorization and degradation of dye solution and wastewaters in the presence of titanium dioxide",.Hazardous Materials 136,85-95 (2006).
- [13]: Swamy.J. « The biodecoloration of textile dyes the white rot fungus trametes versicolor », these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada Martch (1998).
- [14]: Crepy M.N. “Dermatosse professionnelles aux colorants”, Fiche d’allergologie-dermatologie professionnelle hospital Cochin (2004).
- [15] : ABOUZAIID A. Etude de différents traitements des effluents de l’industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62 (2001).
- [16] : DESOILLE H., SCHERRER J., TRUHAUTER R.,.Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845. (1987).
- [17] : BLIEFERT C., PERRAUD R. Chimie de l’environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, p10 (2004).
- [18] :HAN R., DING D., XU Y., ZOU W., WANG Y., LI Y., ZOU L. Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, Bioresour. Technol, Vol 99, p2938–2946(2008).
- [19] : CHOWDHURY A K., SARKAR A D., BANDYOPADHYAY A. Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, Clean, Vol 37, p581–591 (2009).
- [20] : BOUAFIA S. Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101 (2010).
- [21] : Bentahar.Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationique en solution aqueuse (2016).
- [22] : Abbas.M. Valorisation du noyau d’abricot dans la dépollution des eaux (2015).

- [23] : Ghali.S. Etude de la carbonisation d'un précurseur végétale, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux (2008).
- [24] : Nait Merzoug.N. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de pollution organique (2014).
- [25] : OUBAGHA N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23 (2012).
- [26] BARKA N.L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65 (2008).
- [27] ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V. Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58. (2000).
- [28] : Lauwerys.R., Toxicologie indutriél et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris (1990).
- [29] : Kh. Chikhi, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, Juin (2013).
- [30]: S. BrunauerP.H. Emmet and E. Teller ,Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319. (1938).
- [31]: BrunauerP.H. Emmet and E. Teller ,Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319. (1938).
- [32] : F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, Septembre (2008).
- [33]: M.CHARLFSWORTH JOHN, Interactions of Clay ménerals with organic nitrogen compounds realised by Kerogen pyrolysis Geochim. cosmochimi, arta, Vol.50 ; N°7, p1431-1435 (1968).
- [34]: Farban.A. Kinetic Study of Adsorption Rhodamine 6G Dye from Aqueous Solutions Using Bentonite Clay (2014).

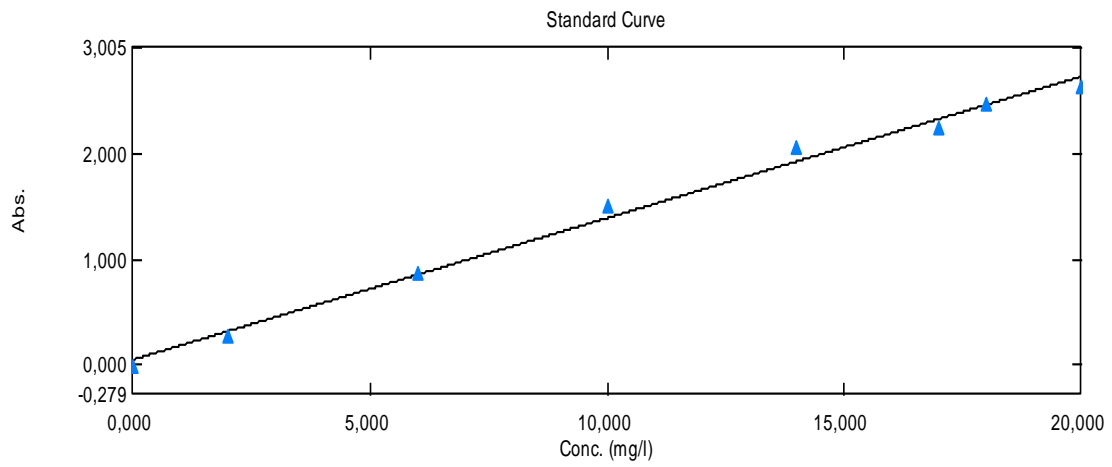
[35]: Université Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE/
TABLES IR.

[36]: B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 939-994 (2010).

[37]: F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, Septembre (2008).

Annexe

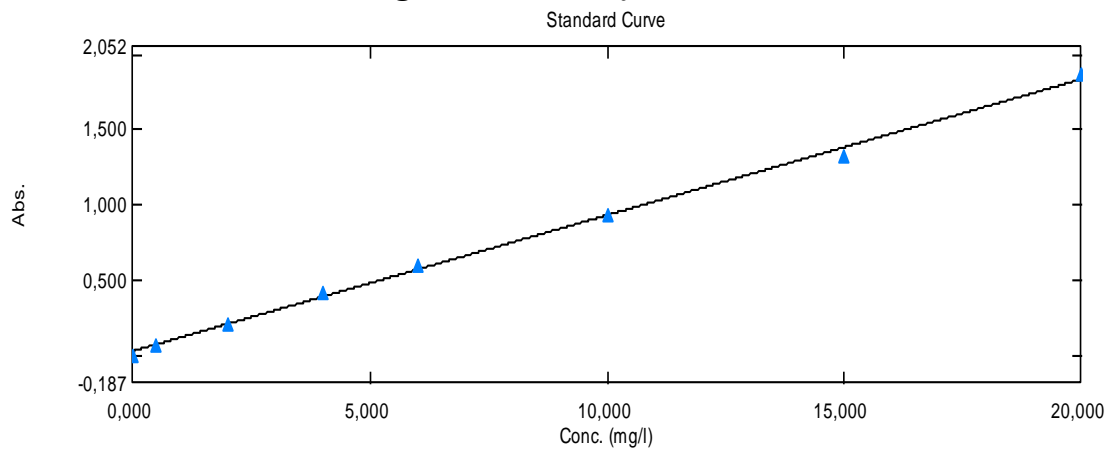
● Courbe d'étonalonnage Rhodamine 6G (Rh6G) :



$$y = 0,13402 x + 0,05325$$

Correlation Coefficient $r^2 = 0,99281$

● Courbe d'Etonalonnage Blue de méthylène (BM) :



$$y = 0,09047 x + 0,02815$$

Correlation Coefficient $r^2 = 0,99768$

● Préparation des adsorbants :



Activation chimique par :



● **Préparation des adsorbats :**



Solution mère BM ($C = 1 \text{ g/l}$).



Solution filles BM ($C = 5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mg/l}$).



Solution mère Rh 6G ($C = 1 \text{ g/l}$).



Solution filles Rh 6G ($C = 5, 10, 20, 30, 40, 50 \text{ mg/l}$).

❖ Etude paramétrique :

1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de BM et de Rh 6G :

✓ Rhodamine 6G (Rh 6G) :

t(min)	C(ZnCl2)	R% (ZnCl2)	C	R% (calciné)	C (H3PO4)	R% (H3PO4)	C (KOH)	R% (KOH)	C (brute)	R% (brute)
0	14,88	25,6	16,87	15,65	16,54	17,3	2,45	90,6	17,54	12,3
5	12,33	38,35	13,758	31,21	16,045	19,775	1,96	94,95	16,211	18,945
10	9,54	52,3	11,806	40,97	15,84	20,8	1,88	95,95	14,85	25,75
20	9,098	54,51	10,221	48,895	13,87	30,65	1,01	96,85	11,923	40,385
30	7,66	61,7	10,209	48,955	12,54	37,3	0,81	97,15	11,579	42,105
45	6,55	67,25	9,731	51,345	10,57	47,15	0,63	97,4	10,898	45,51
60	2,45	87,75	8,974	55,13	8,994	55,03	0,57	97,445	10,26	48,7
90	2,46	87,7	7,87	60,65	4,025	79,875	0,52	97,47	9,76	51,2
120	2,558	87,21	7,76	61,2	4,12	79,4	0,511	100	9,058	54,71
180	2,341	88,295	7,68	61,6	3,978	80,11	0,506	100	8,822	55,89

✓ Bleu de méthylène (BM) :

t(min)	C (brute)	R% (brute)	C (KOH)	R% (KOH)	C (H3po4)	R% (H3po4)	C (znc12)	R% (znc12)	C (calciné)	R% (calciné)
0	17,365	13,175	10,564	47,18	12,365	38,175	15,235	23,825	16,965	15,175
5	14,325	28,375	9,126	54,37	11	45	13,987	30,065	12,698	36,51
10	12,897	35,515	7,065	64,675	9,857	50,715	11,587	42,065	9,562	52,19
20	11,325	43,375	6,254	68,73	10,358	48,21	9,587	52,065	8,893	55,535
30	9,125	54,375	5,987	70,065	7,256	63,72	6,254	68,73	7,875	60,625
45	8,475	57,625	2,604	86,98	5,365	73,175	4,658	76,71	5,693	71,535
60	6,325	68,375	2,068	89,66	4,365	78,175	2,314	88,43	4,631	76,845
90	4,235	78,825	2,209	88,955	2,3254	88,373	1,365	93,175	2,063	89,685
120	1,794	91,03	1,242	93,79	0,744	96,28	1,235	93,825	1,962	90,19
180	1,66	91,7	1,858	90,71	0,591	97,045	4,101	79,495	1,14	94,3

2. Effet du pH :

✓ Rhodamine 6G (Rh 6G) :

pH	C(KOH)	R % (KOH)	C (brute)	R % (brute)	C(H3po4)	R % (H3po4)	C (Zncl2)	R % (Zncl2)	c (calciné)	R % (calciné)
2	8,148	59,26	18,735	6,325	12,258	38,71	6,734	66,33	17,27	13,65
4	4,92	75,4	18,068	9,66	10,026	49,87	5,912	70,44	16,106	19,47
6	3,304	83,48	17,134	14,33	9,484	52,58	4,38	78,1	15,67	21,65
8	2,092	89,54	16,791	16,045	7,658	61,71	2,88	85,6	15,21	23,95
10	1,598	92,01	16,194	19,03	5,492	72,54	3,12	84,4	10,411	47,945
12	0,46	97,7	11,239	43,805	3,166	84,17	2,08	89,6	8,054	59,73

✓ Bleu de méthylène (BM) :

PH	C (KOH)	R%(KOH)	C (brute)	R% (brute)	C(H ₃ po ₄)	R % (H ₃ po ₄)	C(Zncl ₂)	R % (zncl ₂)	c (calciné)	R%(calciné)
2	9,472	52,64	8,795	56,025	0,69	91,897	0,379	98,105	8,46	57,7
4	7,325	63,375	6,258	68,71	0,551	93,987	0,252	98,74	4,93	75,35
6	5,321	73,395	5,365	73,175	0,489	94,365	0,218	98,91	0,89	95,55
8	4,325	78,375	1,586	92,07	0,398	96,325	0,245	98,775	3,23	83,85
10	1,982	90,09	1,106	94,47	0,158	97,852	0,346	98,27	4,06	79,7
12	0,175	99,125	0,907	95,465	0,024	97,987	0,236	98,82	0,53	97,35

3. Effet de la masse :

✓ Rhodamine 6G (Rh 6G) :

m(g)	C (calciné)	R% (calciné)	C (brute)	R% (brute)	C (H ₃ PO ₄)	R% (H ₃ PO ₄)	C (ZnCl ₂)	R% (ZnCl ₂)	C (KOH)	R% (KOH)
0,01	16,88	15,6	17,98	10,1	13,55	32,25	11,0049	44,9755	6,78	66,1
0,02	11,697	41,515	16,477	17,615	11,81	40,95	7,031	64,845	1,657	91,715
0,03	9,75	51,25	14,97	25,15	8,21	58,95	5,348	73,26	1,361	93,195
0,05	9,54	52,3	13,19	34,05	8,12	59,4	3,905	80,475	1,314	93,43
0,07	9,498	52,51	13,09	34,55	7,253	63,735	2,329	88,355	1,256	93,72

✓ Bleu de méthylène (BM) :

m	C (bruet)	R % brute	C (KOH)	R % (KOH)	C (H ₃ PO ₄)	R % (H ₃ PO ₄)	C (zncl ₂)	R % (zncl ₂)	C (calciné)	R % calciné
0,5 g	14,318	28,41	12,58	37,1	0,987	95,065	8,254	58,73	7,397	63,015
1g	1,692	91,54	10,426	47,87	0,798	96,01	7,658	61,71	6,521	67,395
1,5g	1,475	92,625	5,452	72,74	0,416	97,92	4,235	78,825	6,335	68,325
2g	1,388	93,06	4,556	77,22	0,358	98,21	3,789	81,055	3,858	80,71
3g	1,003	94,985	2,169	89,155	2,523	87,385	1,325	93,375	3,008	84,96

4. Effet de la vitesse d'agitation :

✓ Rhodamine 6G (Rh 6G) :

tours	C (brute)	R% (brute)	C (calciné)	R% (calciné)	C (H3PO4)	R% (H3PO4)	C (ZnCl2)	R% (ZnCl2)	C (KOH)	R% (KOH)
100	15,33	23,35	14,095	29,525	8,06	59,7	10,74	46,3	4,71	76,45
200	13,701	31,495	10,774	46,13	6,66	66,7	5,188	74,06	0,38	98,1
300	7,58	62,1	13,046	34,77	5,21	73,95	1,597	92,015	2,64	86,8
400	8,96	55,2	10,74	46,3	6,41	67,95	2,029	89,855	3,92	80,4

✓ Bleu de méthylène (BM) :

tours	C (koH)	R%(KOH)	C (brute)	R% (brute)	C (H3PO4)	R% (H3PO4)	C (zncI2)	R% (ZnCl2)	C (calciné)	R% (Calciné)
100	4,491	77,545	1,263	93,685	0,4	98	0,168	99,16	5,042	74,79
200	3,134	84,33	1,027	94,865	0,419	97,905	0,196	99,02	5,049	74,755
300	3,435	82,825	1,095	94,525	0,4	98	0,34	98,3	5,085	74,575
400	3,741	81,295	1,134	94,33	0,475	97,625	0,256	98,72	5,064	74,68

5. Effet de la concentration initiale :

✓ Rhodamine 6G (Rh 6G) :

C (init)	C (brute)	R% (brute)	C (calciné)	R% (calciné)	C (H3PO4)	R% (H3PO4)	C (ZnCl2)	R% (ZnCl2)	C (KOH)	R% (KOH)
5	2,055	58,9	1,214	75,72	1,987	60,26	1,697	66,06	1,74	65,2
10	6,41	35,9	4,25	57,5	3,54	64,6	3,912	60,88	4,87	51,3
20	15,65	21,75	7,978	60,11	11,45	42,75	8,89	55,55	9,87	50,65
30	23,41	21,96666	10,654	64,48666	19,65	34,5	15,66	47,8	17,6	41,333
40	33,4	16,5	15,514	61,215	24,87	37,825	22,76	43,1	24,78	38,05
50	42,12	29,8	18,321	63,358	30,044	39,912	31,08	37,84	27,98	44,04

✓ Bleu de méthylène (BM) :

C	C (koH)	R% (koH)	C (brute)	R% (brute)	C (H3po4)	R% (H3po4)	C (Zncl2)	R% (zncI2)	c (calciné)	R% (calciné)
5	12,602	36,99	2,524	87,38	1,476	92,62	4,875	75,625	9,677	516,15
10	5,851	70,745	2,473	87,635	1,278	93,61	4,242	78,79	1,545	922,75
20	3,488	82,56	2,374	88,13	0,617	96,915	3,438	82,81	1,151	942,45
30	2,754	86,23	2,363	88,185	0,439	97,805	2,423	87,885	0,616	969,2
40	1,545	92,275	2,105	89,475	0,436	97,82	2,155	89,225	0,397	980,15
50	1,408	92,96	1,731	91,345	0,39	98,05	0,992	95,04	0,225	988,75

6. Effet de la température :

✓ Rhodamine 6G (Rh 6G) :

T °C	C (brute)	R% BRUTE	C (calciné)	R% CAL	C (H3PO4)	R%H3PO4	C (ZnCl2)	R% ZnCl2	C (KOH)	R% KOH
20	2,167	89,165	7,41	62,95	4,405	77,975	10,969	45,155	9,346	53,27
30	1,287	93,565	6,047	69,765	0,408	97,96	9,882	50,59	5,87	70,65
40	1,145	94,275	5,78	71,1	0,398	98,01	2,903	85,485	2,219	88,905
50	1,04	94,8	4,12	79,4	0,217	98,915	1,835	90,825	0,905	95,475
60	0,952	95,24	3,33	83,35	0,163	99,185	0,794	96,03	0,174	99,13

✓ Bleu de méthylène (BM) :

T °C	C (brute)	R %(brute)	C (KOH)	R%(KOH)	C (H3po4)	R %(H3pO4)	C (zncI2)	R %(zncI2)	C (calciné)	R% calciné
20	0,017	70,88	0,36	98,2	0,147	96,75	0,147	99,265	0,207	80,75
30	0,111	60,68	0,83	95,85	0,29	90,78	0,478	89,78	0,395	75,89
40	0,298	57,56	0,94	90,89	0,219	82,89	0,756	75,68	0,468	70,82
50	0,258	50,87	1,025	82,87	0,286	78,45	0,987	70,58	0,526	62,87
60	0,669	42,87	1,325	76,89	0,97	65,87	1,257	60,45	1,106	58,75

Pseudo-3ème ordre (Linéaire)						
$(1/q^2) = (1/q_e^2) + k_3 * t$						
Echantillon	Blue de méthylène			Rhodamine 6G		
	R ²	K ₃	q _{cal}	R ²	K ₃	q _{cal}
Brute	0,285	-0,001	4,0160	0,413	-0,0001	3,7267
Calciné	0,306	-0,003	2,4922	0,203	-0,0001	2,7628
Activé H ₃ PO ₄	0,486	-0,002	2,6726	0,960	-0,0001	3,0429
Activé ZnCl ₂	0,315	-0,0001	3,9223	0,276	-0,0001	2,0412
Activé KOH	0,344	-0,003	2,6726	0,487	-0,0001	9.75
Modèle pseudo-premier ordre						
$\log(q_e - qt) - \log(q_e) = -(k_1 * t) / 2,303$						
Echantillon	Blue de méthylène			Rhodamine 6G		
	R ²	K ₁	q _{cal}	R ²	K ₁	q _{cal}
Brute	0,911	-0,0415	9,430	0,796	-0,0599	8,886
Calciné	0,928	-0,0345	9,436	0,861	-0,0322	8,065
Activé H ₃ PO ₄	0,907	-0,002	-0,025	0,960	-0,0299	8,011
Activé ZnCl ₂	0,973	-0,02533	9,2885	0,978	-0,023	5,653
Activé KOH	0,908	-0,0207	8,993	0,907	-0,0345	9,75