

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

*Adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) par la plante
Chardon d'Espagne (Scolymus hispanicus)*

Encadré par : Mr BENMAAMAR Zoubir

Réalisé par : ABID HABIBA

2017-2018

Remerciements

*Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.
Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire 211 au niveau de Département de génie des procédées de l'Université de Saad DAHLAB BLIDA 1*

*Ma reconnaissance s'adresse à **Mr BENMAAMAR** mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration ; je tiens à le remercier pour ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements*

Je n'oublie pas mes sincères remerciements pour les responsables du laboratoire 211.

Mon vif remerciements adressé aux membres du jury qui mon honoré en acceptant de juger ce modeste travail.

Merci à ma famille qui mon soutenu au long de cette période.

Je remercie tous ceux qui mon aider de prêt ou de loin et tous ceux que j'ai oublié

ملخص:

لحل مشكلة البيئة من الملوثات الصرنا على تصنيع مواد لتأخذ من إدمصاص هابحيثتكون هذهالمولبسيطة ,تتميزة و غير مكلفة. ول هذا لخرض قمن بإعداد مواد غني قبالكربون بلس استعمال باسديعى " le chardon d'Espagne ".
كما قمن ببلتعمال النمشطات التللية و هي $ZnCl_2$ و H_3PO_4 (لحصول على الكيون اليشطب استعمال هذه الاخرة قمن ابنتوي فال باليتوي صوي على الأصباغ الموجهة)bleu de méthylène .
قمن لبدرة استعمال أي أقل منخص انتبولسطة الأشعة (DRX , الأشعة تحت الحمراء) IRTF .
تتمت دراس قمتقيرال عوامل الختلفة نحل درجة الحرارة , درجة ل حموض قنظلتل ة وقت اللصال بتركيز الأصباغ وسرعة ال تحريك بتميزال منخص انتبولس طقن نموذج النظا مشبالثلي ون نموذج Freundlich و Langmuir .

Résumé :

La protection de l'environnement contre les différents 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 effectué sur l'adsorption des colorants sur le chardon d'Espagne.

Dans ce travail on a préparé des matériaux riches en carbone, à partir d'une plante qui a été activés chimiquement par différents agents ($Zn Cl_2$ et H_3PO_4). Les charbons actifs obtenus sont utilisés comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en colorant cationique (bleu de méthylène). 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. Afin de modéliser la cinétique d'adsorption, les modèles suivants ont été utilisé entre autres: modèle de pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre. Afin de modéliser les isothermes d'adsorption le modèle de Langmuir et Freundlich ont été utilisé. Le modèle pseudo seconde ordre décrit correctement les cinétiques d'adsorption. Les isothermes d'adsorption obéissent à la loi de Freundlich.

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 optic that our study is inscribed. In fact little work has been done on the adsorption of the dyes on Chardon d'Espagne.

In this work, carbon-rich materials were prepared from a plant which was chemically activated by various agents ($Zn Cl_2$ and H_3PO_4). The activated carbons are used as adsorbents for the purification of water charged with cationic dyes (bleu de methylene). 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. The modeling of kinetics obeys the pseudo first order pseudo second order model and the Langmuir and Freundlich model correctly describes the adsorption isotherms.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre1 : Généralité sur l'adsorption	
I.1. Introduction.....	2
I.2.Historique.....	2
I.3-Définition de l'adsorption.....	2
I.4-Nature de l'adsorption.....	3
I.4-Nature de l'adsorption.....	3
I.4. 1-Physisorption.....	3
I.4.2-Chimisorption.....	3
I.5-Cinétique d'adsorption.....	4
I.6-Les modèles cinétiques d'adsorption.....	4
I.6.1- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	4
I.6.2- Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	5
I.7-Description du mécanisme d'adsorption.....	5
I.8-Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	6
I.9-Isothermes d'adsorption.....	6
I.10-Classification des isothermes d'adsorption.....	6
I.11- Les modèle d'isothermes d'adsorption.....	8
11.1-sotherme de Langmuir	8
I.11.2- Isotherme de Freundlich	9
I.12-Domaine d'application de l'adsorption.....	9
I.13-Les adsorbants.....	9
I.14-Les facteurs d'adsorption.....	10
I.15- Conclusion.....	10

Chapitre II : Adsorbant-adsorbat

II.1.Introduction.....	11
II.2.Revue bibliographique sur les colorants.....	11
II.3.Définition des colorants.....	11
II.4.Classification des colorants.....	11
II.4.1.Classification chimique des colorants.....	11
II.4.2.Classification tinctoriale.....	12.
II.5.La toxicité des colorants.....	14
II.6.L'utilisation des colorants.....	14
II.7.Rôle des colorants.....	14
II.8.Traitement des colorants.....	15
II.8. 1- Procédés chimiques.....	15
II.8.2-Procédés physicochimiques.....	16
II.9.Bleu de méthylène.....	17
II 10- Présentation de la plante.....	17
II.10.Conclusion.....	19

Chapitre III : Partie Expérimentale

III.1.Introduction.....	20
III.2-Préparation des matériaux.....	20
III.3 le choix de Bleu de méthylène.....	22
III.4-Préparation de solution bleu de méthylène.....	22
III.5-Test d'adsorption.....	22
*partie supérieure sec (pss).....	22

*partie supérieur fraîche ou verte (psv) ,(psf).....	22
*pour la parité inférieure (les racines) (PIR).....	23
*Conclusion	23
III.6. Etude de l'adsorption du BM.....	23
Etude de la cinétique d'adsorption.....	23
III.7-Influence de différents paramètres.....	24
III 7.1-Le pH de point de charge nulle (pH pzc).....	24
III 7.2-Influence du pH.....	25.
III 7.3- Influence de la masse.....	25
III 7.4-Influence de la concentration initiale.....	25
III 7.5-Influence de vitesse.....	26
III 7.6-Influence de Température.....	26
III 8 -Préparation des charbons active.....	26
III 8.1-L'activation.....	27
*Activation avec le chlorure de zinc.....	27
*Activation avec l'acide phosphorique.....	27
III 8.2-Calcination.....	27
III.9- L'étude du PH des matériaux	29
III.10-Caractérisation des matériaux	29
III.10.1 Méthode de caractérisation physique.....	29
1 : Taux d'humidité.....	29.
2 : Teneur en cendres	29
III.10.2 Méthode de caractérisation chimique.....	29
1 -Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier...29	
2-Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	30

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV 1-Caractérisations physico-chimique.....	31
IV.1.1 -Détermination du pH.....	31.
IV.1.2-La teneur en humidité et Le taux de cendre.....	31

IV.1.3Le pH de point de charge nulle (pH pzc).....	31
IV.1.4-Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	32
IV.1.5-Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	33.
IV.2-Etude de l'élimination des colorants.....	34
IV.2.1-Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de (BM) sur les échantillons	34
IV.2.2-Influence du pH.....	34
IV.2.3Influence de la masse.....	35
IV.2.4-Influence de la température.....	36
IV.2.5 Influence de la vitesse.....	36
IV.2.6-Influence de concentration.....	37
IV.3-Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	38
IV.3.1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	38
IV.3.2-Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	39
IV.4-Modélisation des isothermes d'adsorption.....	42.
IV.4.1-La linéarisation avec le modèle de Langmuir.....	42
IV.4.2-La linéarisation avec le modèle de Freundlich.....	44.
Conclusion Générale.....	48

Liste des figures

Chapitre I : Génialité sur l'adsorption

- Figure I.1- mécanisme d'adsorption.....6
- Figure I.2- classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*.....8

Chapitre II : Adsorbant-adsorbat

- Figure II.1: Formule chimique d'azoïque.....12
- Figure II.2: Formule chimique de l'antraquinone.....12
- Figure II.3: Formule chimique d'indigoïdes.....12
- Figure II.4: Formule développée du Bleu Capri.....13.
- Figure II.5 : Formule développée du rouge Congo.....13
- Figure II.6: Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2.....14
- Figure II.7: Structure chimique du bleu de méthylène.....17
- Figure II.8. Carbon d'Espagne.....19

Chapitre III : Partie Expérimentale

- Figure : III. 1 : représente différentes parties de la plante: A et B:partie supérieur fraîche (verte), C Partie inférieure (racine), D : partie supérieur sec.....21
- Figure III 2. A : partie supérieur sec, B : partie inférieur (racine, C : partie supérieur fraîche.....21.
- Figure III.3. : représente les différents résultats de tests d'adsorption.....23.
- Figure III.4. : Les prélèvements effectués au cours du temps (poudre brute).....24
- Figure : III 5 Diagramme schématique d'activation de poudre charbon d'Espagne.....28
- Figure : III.6 les étapes de transformation la poudre au charbon actif.....29

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV- 1. Points isoélectriques des adsorbants avant et après activation.....	32
Figure IV-2 .Diagrammes de diffraction des rayons X de quatre échantillons.....	33
Figure IV-3.	33
Figure IV 4- Cinétique d'adsorption du BM sur différents adsorbants.....	34
Figure IV-5 Effet du pH sur l'adsorption du BM par la poudre brute et activée.....	35.
Figure IV-6 Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration.....	35
Figure IV-7 Les effets de température du milieu sur l'adsorption de BM.....	36
Figure IV-8 quantité d'adsorbée de BM en fonction de la vitesse d'agitation.....	37
Figure IV- 9 Quantité adsorbée en BM en fonction de la concentration initiale.....	37
Figure IV- 10 Application du modèle de pseudo premier ordre, figures : a, b, c, d.....	39.
Figure IV- 11 Application du modèle de pseudo-deuxième ordre, figures : e, f, g, h.....	41
Figure IV-12 (a, b, c, d) : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du BM.....	44
Figure IV-13 (e, f, g, h) : Linéarisation par le modèle de Freundlich d'adsorption	46

Liste des tableaux

Chapitre I : Génialité sur l'adsorption

Tableau.I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique.....4

Chapitre II : Adsorbant-adsorbat

Tableau.II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [27;28].....11

Chapitre IV : résultat et discussions

Tableau IV -1 présente pH de 4 échantillons.....31

Tableau IV-2 L'humidité et taux de cendre des matériaux bruts et activées.....31

Tableau IV-3 Les points isoélectriques des différents bio-adsorbants.....32

Tableau : IV-4 résume les résultats $Q=f(T)$36

Tableau IV-5 résume l'ensemble des paramètres des deux modèles 1^{er} et 2^{em} ordre.....42

Tableau IV-6 les constantes de Langmuir et Freundlich, les coefficients de corrélations du colorant pour les quatre supports.....46

Liste des Abréviations

Dans ce manuscrit on a utilisé les abréviations suivantes :

Na Cl	Chlorure de sodium
Na OH	Hydroxyde de sodium
H Cl	Acide de Chlorohydrique
BM	Bleu de Méthylène
V	vitesse d'agitation [tr/min]
R ²	coefficient de corrélation
C	concentration au temps [mg/l]
M	La masse Molaire [g/mole]
m	Masse de l'adsorbant [g]
qt	Capacité adsorbée au temps
q _e	capacité adsorbée à l'équilibre
k ₁	constant de vitesse 1 ^{er} ordre
k ₂	constant de vitesse 2 ^{em} ordre
V	Volume de la solution
K	la constante de Langmuir [l/mg]
C ₀	Concentration initiale [mg/l]
T	Température
H%	pourcentage d'humidité
C%	Pourcentage de cendre
Act	activée
PSS	Partie supérieur sec
Psf	Partie supérieur fraiche (verte)
PIR	Partie inferieur (racine)
PAA	Poudre activée par acide
PAS	Poudre activée par sel
Pcal	poudre calcinée
PBr	Poudre brute
CI	Indice couleur

Introduction Générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir, dans les industries alimentaires et cosmétiques [1]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2]. Ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut provoquer des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [3].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation.

Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [4].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [5].

Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le chardon d'Espagne qui se trouve en Algérie.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, on s'intéresse à la théorie de l'adsorption, ainsi que ses principales applications, les modèles employés pour décrire la cinétique, les isothermes d'adsorption et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des colorants sur la pollution de l'environnement.

Le troisième chapitre étudie l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du bleu méthylène par le chardon d'Espagne d'Algérie telles que : la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, pH, vitesse d'agitation et validation des différents modèles des isotherme et cinétique d'adsorption.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus, leur discussion et on termine par une conclusion générale.

I.1- Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide /solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [6].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [7]

I.2-Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années Plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux.

Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [8].

I.3-Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs. On reporte dans ces paragraphes les plus usuels

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [8].

- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [9].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [10].

I.4-Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique

I.4. 1-Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- * La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- * Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- * Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [11].
- * Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [12].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface de solide est favorisé par un abaissement de la température [13].

I.4.2-Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

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

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [11].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [10].¹² Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [13].

Tableau.I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.5-Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [14].

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

I.6-Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

I.6.1- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante

$$dq/dt = K_1.(q_e - q_t)$$

Où :

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

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (II.1) donne :

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

I.6.2- Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$dq/dt = k_2.(q_e - q_t)^2$$

Où :

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

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation (II.3) donne $q = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t)$

I.7-Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. **La figure I.1.** 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. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire 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.

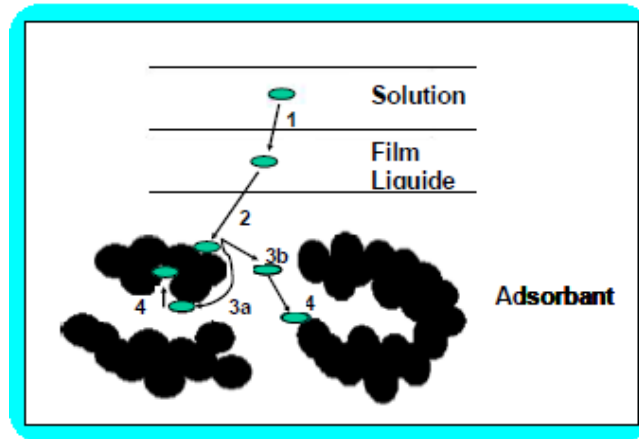


Figure I.1 mécanisme d'adsorption

I.8-Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [13] sont :

*Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et Fonctions superficielles ;

*Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, solubilité et poids moléculaire ;

*Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH.

I.9-Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les Phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.10-Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [15]

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface de la quantité adsorbée augment

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption. [15]

1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable l'interaction latérales.

2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (Adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [15,16].

3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [15,16].

4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [15,16].

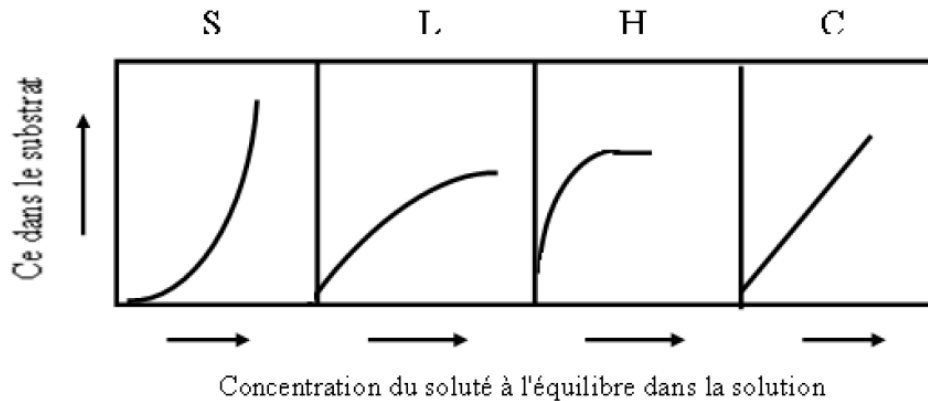


Figure I.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

I.11- Les modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu [17,18]. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme **isothermes**. Soit

$$X/m=f(c) \quad (1)$$

x : représente la concentration adsorbée en mg/L (à l'équilibre) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g) ;

c : concentration dans la phase liquide en mg/L (à l'équilibre).

I.11.1-isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. On résume ci-dessous ses principales caractéristiques, à une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$Q = Q_m \cdot K \cdot (C_e / (1 + K \cdot C_e)) \quad (2)$$

Q : Quantité adsorbée expérimentale par unité de masse (mg/g)

Q_m : Quantité maximale d'adsorption mg/g après extrapolation

K : Constante d'équilibre de l'adsorption L/mg

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide mg/L

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan, 1981 [19,20].

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q = 1/Q_m + (1/k \cdot Q_m) \cdot 1/c_e$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force

d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce ml'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

I.11.2- Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich [19, 20, 21], présentée en 1926, repose sur l'équation empirique Suivante :

$$x/m = k \cdot c^{1/n}$$

Où K et $1/n$ sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et chaque température.

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si c croît. Il est linéarisable en coordonnées logarithmique Sous la forme suivante :

$$\text{Log}(x/m) = \text{log } k + (1/n) \text{ log } c$$

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface.

I.12-Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [22] :

Séchage ;

Traitement des huiles ;

Traitement des gaz ;

Industrie textile ;

Décoloration et traitement des eaux.

I.13-Les adsorbants :

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tout le solide son des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (Surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [23].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

I.14- Les facteurs d'adsorption

*Les facteurs liés à l'adsorbant

-La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.

-L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

*Les facteurs liés à l'adsorbat

-La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

-L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption.

Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.

-La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable de même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux Molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

*Les facteurs extérieurs

-Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

-La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macrospores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille.

Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [2]

I.15- Conclusion

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

II.1.Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à **700 000 tonnes/an**, dont **140 000 tonnes/an** sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente **70%** de l'utilisation des colorants [25].

II.2.Revue bibliographique sur les colorants

Ce n'est qu'en **1856**, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "**mauve**" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [26].

II.3.Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.). Ces colorants présentés dans le **tableau (II.1)**.

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [22].

A - Chromophores : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

B - Auxochromes : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Tableau.II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [27;28].

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

II.4.Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [22;29].

II.4.1.Classification chimique des colorants

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

a) Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïquesymétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (figure II.1) [30].

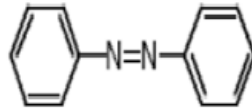


Figure II.1: Formule chimique d'azoïque.

b) Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure II.2) [31].

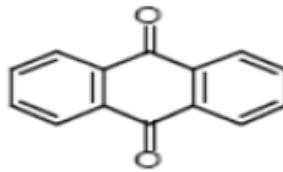


Figure II.2: Formule chimique de l'antraquinone.

c) Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure II.3) [32].

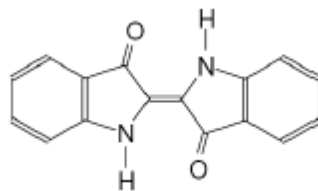


Figure II.3: Formule chimique d'indigoïdes

II.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est de type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (figure II.4) [33].

a) Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [34]

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (figure II.4) [35].

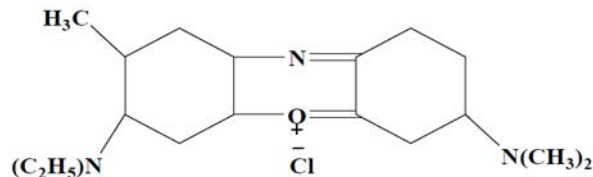


Figure II.4: Formule développée du Bleu Capri.

b) Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [36] et sa formulation représente dans la figure (II.5).

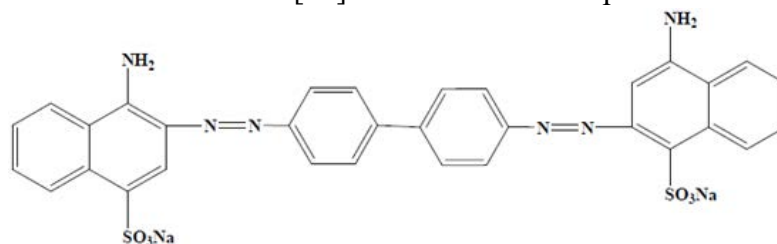


Figure II.5 : Formule développée du rouge Congo.

c) Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés **mordants**. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [34].35

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [37] et sa formulation représente dans la figure (II.6).

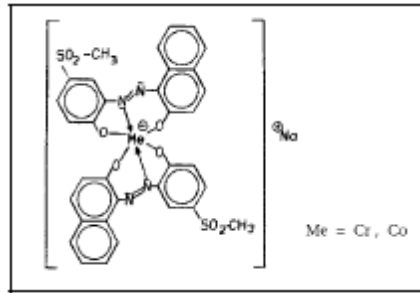


Figure II.6: Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères 1:2.

d) Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [38].

II.5.La toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [39].

II.6.L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme :
Textiles 60%, papiers 10%, matières plastiques et élastomères 10%, cuire et fourrures 3%.
Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [35].

II.7.Rôle des colorants

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

- pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- pour assurer l'uniformité de la couleur.

-pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [40].

II.8.Traitement des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique

II.8. 1- Procédés chimiques

A- Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène est des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [41].

· L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [42], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

· L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [43].

· Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [42] Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

B- Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces

méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO₂ et H₂O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [43].

· **Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton**

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [42].

· **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [44].

· **Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [43].

II.8.2-Procédés physicochimiques

A- La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe³⁺ ou Al³⁺ [45]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

B- Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [46,47] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

C- L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [44].

D- L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [48].

II.9. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [49;50]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure(II.7)

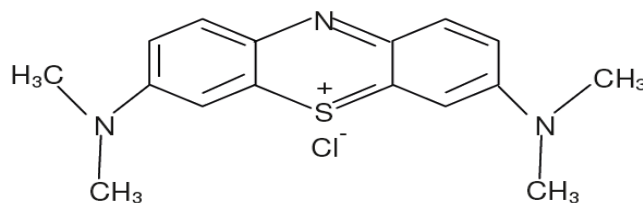


Figure II.7: Structure chimique du bleu de méthylène.

II 10- Présentation de la plante

Le **Chardon d'Espagne**, ou **Scolyme d'Espagne** est une **plante** bisannuelle à feuilles et tiges épineuses, de la famille des Astéracées, assez commune en terrain secs dans la région méditerranéenne.

Nom scientifique : *Scolymus hispanicus* L., famille des Astéracées (Composées).

Nom commun : chardon d'Espagne, cardon d'Espagne, épine jaune, cardousse *de* : *Goldwurz*, *en* : *golden thistle*, *es* : *cardillo*, *it* : *cardo scolimo*, *ar* : *guernina*, *kab* : *taghdiwth*

1-Description

C'est une plante bisannuelle, pouvant atteindre de 30 à 80 cm de haut. La racine principale du type pivotant est assez développée.

Les feuilles très épineuses, à fortes nervures blanches, sont divisées en lobes terminés chacun par une forte épine. Les tiges portent des ailes épineuses en prolongement des feuilles.

Les capitules de fleurs jaunes apparaissent à l'aisselle des feuilles de juillet à septembre-octobre. Ils sont entourés de trois bractées assez semblables aux feuilles. L'involucre lui-même est composé de bractées étroites terminées en pointe.

Les fruits, des akènes, sont prolongés par quatre soies

2-Distribution

Cette espèce est originaire principalement des bords de la Méditerranée : Afrique du Nord, du Maroc à l'Égypte, Europe méridionale du Portugal à la Grèce, Europe orientale (Roumanie, Ukraine), Asie occidentale, de Chypre et la Turquie jusqu'à l'Iran.

En France, on la trouve surtout dans la région méditerranéenne et un peu dans le Sud-Ouest.

Elle s'est naturalisée dans de nombreux pays, y compris en Amérique. Aux États-Unis, elle est considérée comme plante envahissante.

3-Utilisation

La plante qui contient de l'inuline est comestible : on peut consommer les jeunes pousses en salade et les racines cuites en ragout. En Algérie, on consomme les pétioles ("tiges" de la feuille, ou plus exactement nervure principale) cuits dans le bouillon qui accompagne le couscous.

4-Classification :

Règne : plantage

Division :Magnoliophita

Classe : Magnoliopsida

Ordre :Astirale

Genre :Scolymuse

Famille :Astiraceae

5-Composition : l'uniline, fibre, substance phénolique



Figure II.8.Chardon d'Espagne

II.10.Conclusion

Ce chapitre, concernent une synthèse bibliographique sur les colorants et la mise au point de les procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants.

Parmi les procédés développés de l'adsorption sur le chardon d'Espagne (*scolymus hispanicus*).

Ainsi que l'application chardon d'Espagne sur le bleu de méthylène.

III.1.Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la cinétique de l'adsorption du colorant (BM).

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de l'adsorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de vitesse et de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur l'adsorbant Chardon d'Espagne.

III.2-Préparation des matériaux

Les différentes parties de la plante sont présentes sur **la figure III 2** ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation de ces matériaux comporte 5 étapes : lavage, séchage, broyage, tamisage et calcination.



A

B



C



D

Figure : III. 1 : représente différentes parties de la plante: **A et B**:partie supérieur fraîche (verte),**C** Partie inférieure (racine),**D** :partie supérieur sec.

***lavage**

Le lavage a été effectué par l'eau distillée pour éliminer les impuretés.

***séchage**

Le séchage a été effectué par différentes méthodes, la partie supérieure verte sécher dans un endroit ombragé mais la partie supérieure sec sécher au soleil.

***broyage**

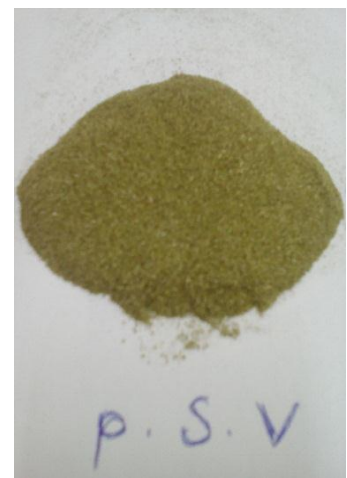
Le broyage a été réalisé en vue d'obtenir des matériaux homogènes. **La figure III 2** présente les 3 parties d'échantillons broyés.



A



B



C

Figure III 2. A : partie supérieur sec, B : partie inférieur (racine, C : partie supérieur fraîche.

***Tamisage**

Au terme du broyage, les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen de tamis dont la dimension des mailles correspond à 400 μm . Seule la masse de matériau retenue sur le tamis a été considérée. Ces fractions granulométriques ont été sélectionnées en vue de prévenir les contraintes dues aux particules de tailles inférieures à 400 μm . En d'autres termes, les essais d'adsorption ont été réalisés au moyen des matériaux retenus sur le tamis 400 μm .

III.3- le choix de Bleu de méthylène

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- *Solubilité élevée dans l'eau ;
- *Tension de vapeur faible ;
- *Analyse par spectrophotomètre UV/visible ;
- *Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

III.4-Préparation de solution Bleu de méthylène:

La solution du colorant Bleu de méthylène a été préparée en utilisant l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, On a préparé dans une bouteille de volume important (**1 L**) de solution mère de colorant à une concentration de (**1g/l**).

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère.

III.5-Test d'adsorption :

Avant de faire l'étude la cinétique et l'isotherme d'adsorption de colorant sur les matériaux il faut faire un test sur différentes parties de la plante (brute).

***partie supérieure sec (pss)**

On a préparé deux échantillons. Dans le 1^{er} bécher, on a préparé le mélange suivant 0,04 g (poudre) +20ml de (BM) à C=20mg/l. Dans le 2^{ème} bécher, le mélange est le suivant, 20ml de l'eau distillée avec la même quantité de la poudre.

L'agitation a été effectuée pendant 3 heures suivie d'une filtration.

Pour le 1^{er} bécher la couleur devient transparente. Donc l'élimination de (BM) par la pss est totale, mais pour l'eau distillée changement de couleur est négligeable.

***partie supérieur fraîche ou verte (psv) ,(psf)**

On procédée de la même que précédemment. Dans le 1^{er} bécher, On a s préparé le mélange suivant 0,08 g (poudre) +40ml de (BM) à C=20mg/l. Dans le 2^{ème} bécher, le mélange est le suivant : la même quantité pour l'eau distillée. L'agitation jusqu'à 3 heure, après en le filtré.

-observation :

Pour le (BM) on observe changement de couleur de bleu à la couleur verte c. à. d il y a une diffusion de la plante dans la solution.

Pour l'eau distillée l'observation est un changement de couleur vert la couleur jaune à cause de la présence de la chlorophylle de la plante.

***pour la parité inférieure (les racines) (PIR)**

Un volume de (BM) $v=40$ ml de $C=20$ mg/l dans un bécher avec une quantité de poudre (P I R) $m=0,08$ g faire l'agitation pendant 3 heure, en fait la filtration après.

-observation :

Par rapport les racines la couleur de la solution est changée de bleu foncé à bleu clair donc l'élimination de (BM) n'est pas totale.

***Conclusion :**

L'adsorption de (BM) par la (P S S) de la plante chardon d'Espagne est plus efficace que le la (P I R).



PSF et PIR +BM

PSF+ED

ED et BM+PSS

Figure III.3. : représente les différents résultats de tests d'adsorption

III.6. Etude de l'adsorption du BM**Etude de la cinétique d'adsorption**

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 du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [51].

Dans une série de flacons, 0,04g d'adsorbant sont placés dans 20 ml de solution de colorant (BM) avec une concentration $c=20$ mg /l. L'agitation est maintenue à une

température de 25 °C. Les prélèvements sont effectués à un intervalle de temps de 5 à 180mn. Après filtration de chacun de ces échantillons à l'aide d'une pompe à vide, on procède l'analyse par spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes =610 nm.

Cela est obtenu en traçant la quantité adsorbé en fonction du temps ($Q = f(t)$).

La quantité Q adsorbé à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$Q = (C_0 - C) * V/mads$$

Q : quantité adsorbée de soluté à t (mg/g) ;

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/l) ;

C : concentration de la phase liquide à t (mg/l) ;

$mads$: la masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (ml).



Figure III.4. : Les prélèvements effectués au cours du temps (poudre brute)

III.7-Influence de différents paramètres

III 7.1-Le pH de point de charge nulle (pH pzc)

Le pH pzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [52]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH pzc est de placer 20 ml de NaCl 0,1N en flacons fermés. Nous ajustons le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH 0,1N ou HCl 0,1N. On ajoute ensuite à chaque flacon 0,04g d'échantillon de matériau à caractériser.

Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé après la filtration des échantillons à l'aide d'une pompe à vide.

On porte sur un graphe $pH_f - pHi = f(pHi)$ l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

III 7.2-Influence du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [53]. Il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- la charge de la surface de l'adsorbant,
- le degré d'ionisation de l'adsorbant,
- le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [54].

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM sur la plante brute et les charbons actifs obtenus, nous avons préparé différents échantillons à différents pH (allant de 2 à 12) en utilisant 20ml de colorant de concentration 20mg/l, 0,04g de l'adsorbant (à une température ambiante) et un temps de contact de 60 min, le pH est ajusté à la valeur souhaitée par ajout de quelques gouttes de HCl ou de NaOH de concentration de 0,1M. Les résultats sont représentés par la courbe $Q_{ad} = f(PH)$

III 7.3- Influence de la masse

Dans cette étude on a fixé la concentration initiale du bleu de méthylène à 20 mg/l et les volumes à 20ml dans chaque flacon, les masses des adsorbants utilisés sont : 0,01g, 0,02g, 0,03g, 0,04g, 0,06g, 0,08, et 0,12g dans un intervalle du temps de contact d'une heure, agité par secouer, la filtration et après l'UV la résultat obtenu par la courbe $Q = f(m)$

III 7.4-Influence de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale de colorants a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Le volume de la solution colorée est de 20 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,04g,

- Les concentrations choisies sont : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 mg/l, puis on place les solutions obtenues sur le secoueur pendant 1h. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés afin de mesurer leurs absorbance. La résultat est déterminé par la courbe $Q=f(c_i)$,

III 7.5-Influence de vitesse

L'influence de la vitesse d'agitation a été étudiées dans les conditions opératoires suivants :

- Le volume de la solution coloré est de 20 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,04g,
- La vitesse d'agitation 200 à 500 tour/min,

III 7.6-Influence de Température.

L'influence de la température a été étudiées dans les conditions opératoires suivantes :

- Le volume de la solution coloré est de 20 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,04g
- La température a été variée entre 30 à 60 C°

III 8 -Préparation des charbons active.

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique.

La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [55,56].

Le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et à un coût d'activation moindre.

En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [57].

Pour notre pays, il est très important de penser à valoriser ces résidus de l'agriculture pour préparer des charbons actifs très utiles dans le traitement des eaux.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Les agents activant utilisés sont un sel ($ZnCl_2$), un acide (H_3PO_4).

III 8.1-L'activation

L'activation de la poudre préparée avec le sel (ZnCl_2) par un procédé et la même que pour l'activation par l'acide (H_3PO_4).

*Activation avec le chlorure de zinc

Le chlorure de zinc a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons [58, 59,60].

Pour l'activation avec ZnCl_2 , 10 g d'échantillon brut avec 10g de sel(ZnCl_2) on verse l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le mélange obtenu est séché à une température entre 40 et 60 °C pendant 2 jours. L'échantillon activé par le sel est mis dans un four à calcination à température 250C⁰ pendant un temps d'une heure. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et ajusté par (HCl) jusqu'à atteindre un pH de 6.5 puis on procède à une filtration suivit par un séchage à un étuve pendant 1h à une température 100 C⁰. Le produit ainsi préparé est appelé « poudre activé sel (PAS) ».

*Activation avec l'acide phosphorique

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons [61, 62,63]. Pour cela, 10 g d'échantillon brute a été mélangé avec 10 ml de la solution de H_3PO_4 (0.1 mole/l) une quantité de l'eau distillée jusqu'à bien mélangé, dans un étuve à température entre 40 et 60 °Cet un temps 2jours en l'aisés le mélange pour séchée. Le produit a été mis dans un four à calcination à température 250C⁰ pendant 1h.le produit obtenu lavé et filtre plusieurs fois et aussi ajuste par la base (NAOH) jusqu'à le PH est 6,5. Ensuite le produit est mis dans un étuve pour séchage à une température 100 °C et un temps de 1h.le produit est préparé et séché puis conservés .en not poudre activé acide (pAA).

III 8.2-Calcination

Pour obtenir un produit calciné, on met dans un four à calcination, 10g de poudre brute à une température de 250 °C pendant 1h. On note cet échantillon « poudre calciné (pcal) » puis on le conserve.

Les étapes d'activation sont résumées dans la **figure III 5**

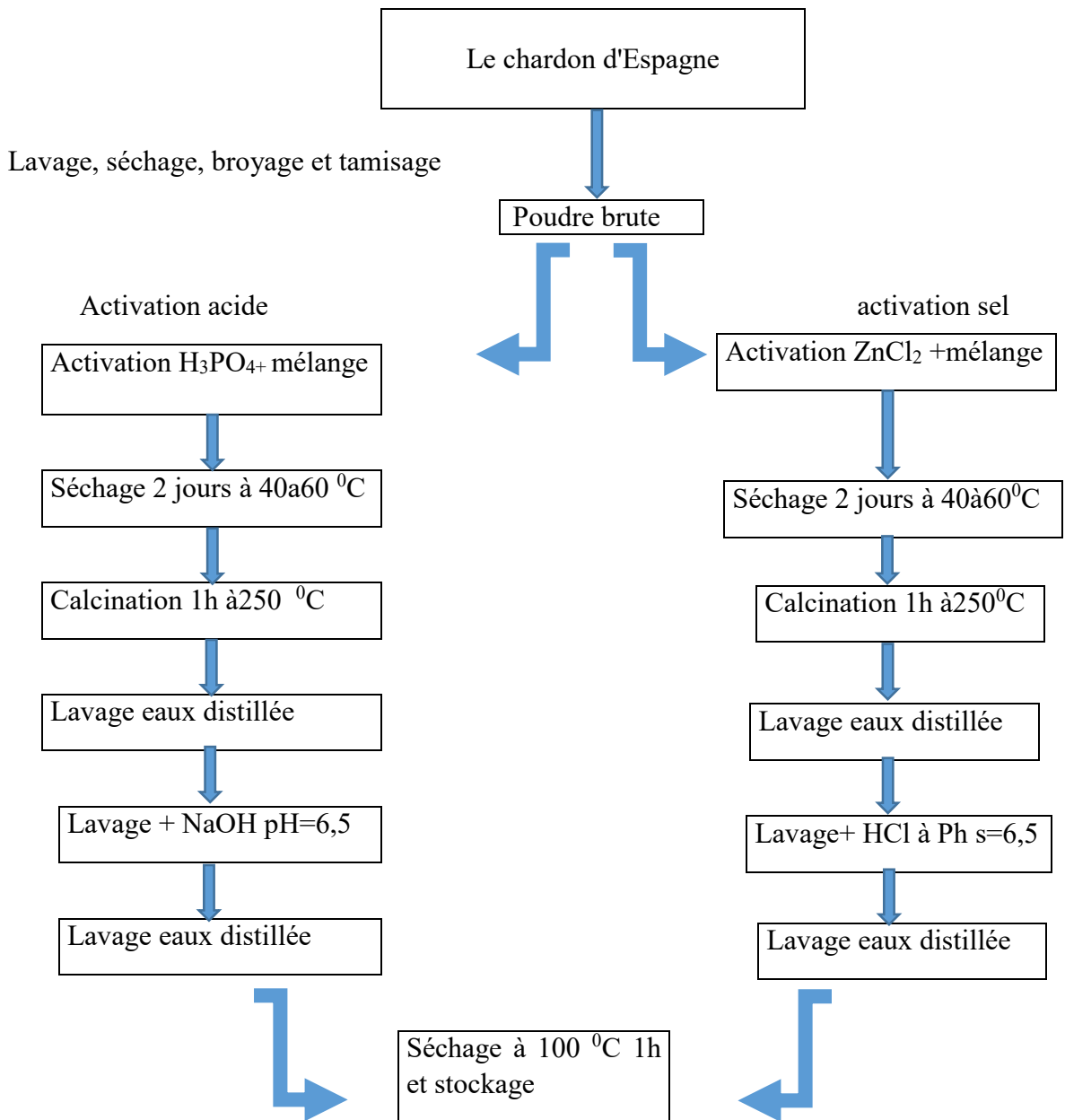


Figure : III 5 Diagramme schématique d'activation de poudre chardon d'Espagne



Figure : III.6 les étapes de transformation la poudre au charbon actif

III.9- L'étude du pH des matériaux :

Pour déterminer le pH de chaque matériau, on ajoute à chaque matériau préparé de l'eau bi-distillée et on mesure le pH.

III.10- Caractérisation des matériaux :

III.10.1 Méthode de caractérisation physique

1 : Taux d'humidité

Le taux d'humidité renseigne sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ces paramètres ont été déterminés par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau, avant et après le séchage à l'étuve.

2 : Teneur en cendres

La teneur en cendres ont été évaluée par la détermination de la perte de masse, par combustion d'une quantité de matériau à une température dans un four à calcinée.

Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et celle recueillie à la fin de l'opération de calcination.

III.10.2 Méthode de caractérisation chimique

1 -Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des 4 matériaux par spectroscopie infrarouge a été réalisée au laboratoire des matériaux, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers.

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 250 mg de (KBr) et 1 mg de matériau finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse de mélange. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un instrument Perkin Elmer de type dispersif (Spectrum One, FTIR Spectromètre).

2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Résultats et discussions

L'objectif de cette partie est la présentation des différents résultats ainsi que leur interprétation

IV 1- Caractérisations physico-chimique

IV.1.1 - Détermination du pH

Tableau IV -1 présente pH de 4 échantillons

échantillons	PBr	PAA	PAS	Pcal
pH	5,80	5,80	6,01	6,20

Les bio-adsorbants présentent un pH acide, leurs groupements fonctionnel chargés positivement et l'adsorbat BM chargé négativement donc il existe une interaction adsorbant-adsorbat.

IV.1.2-La teneur en humidité et Le taux de cendre

Les résultats d'analyses d'humidités et des taux de cendre des matériaux bruts et activées étudiés sont indiqués dans le **tableau IV.2**

Tableau IV-2 L'humidité et taux de cendre des matériaux bruts et activées.

échantillons	PBr	PAA	PAS	Pcal
H%	9,33	553	500	/
C%	/	32,4	65,08	6

A partir des résultats du **tableau IV-2** on remarque que le taux de cendre de matériau calciné représente une faible teneur en matière minérale (cendre) un faible taux de cendre indique un bon adsorbant, le matériau brut représente une faible teneur en humidité, ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les charbons actifs.

IV.1.3-Le pH de point de charge nulle (pHpzc)

Les résultats du pH isoélectrique (pH pzc) des différents adsorbants sont présentés dans la figure IV-1, La nature des supports peut être acide, neutre ou basique selon le pzc,

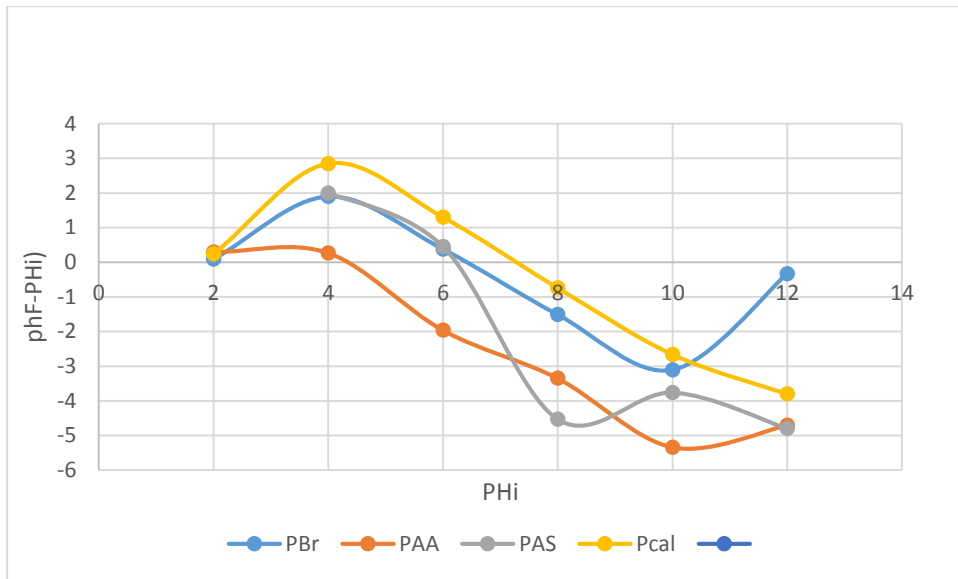


Figure IV-1 points isoélectriques des adsorbants avant et après activation.

Les valeurs des points isoélectriques de différents supports sont représentées dans le **tableau IV-3**

Tableau IV-3 Les points isoélectriques des différents bio-adsorbants.

échantillons	PBr	PAA	PAS	Pcal
Pzc	6,5	4,5	6,3	7,4

Pour des pH supérieurs aux valeurs indiquées précédemment, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement.

- ☞ pH_{Pzc} pour pcal est légèrement basique,
- ☞ pH_{Pzc} pour PBr,PAA et PAS est légèrement acide .
- ☞ pour tous les matériaux des groupements fonctionnels de la surface des adsorbants sont acides, Plus de sites acides indiquent plus de groupements qui permettent une grande adsorption des colorants cationiques tels que le BM.

IV.1.4-Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses réalisées pour nos échantillons par diffraction des rayons X sur différents poudres brute et activées permettent d'obtenir les spectres suivants présentés sur **la figure IV 2**,

PBr : la couleur noir

PAA : la couleur verte

PAS : la couleur bleu

Pcal : la couleur rouge

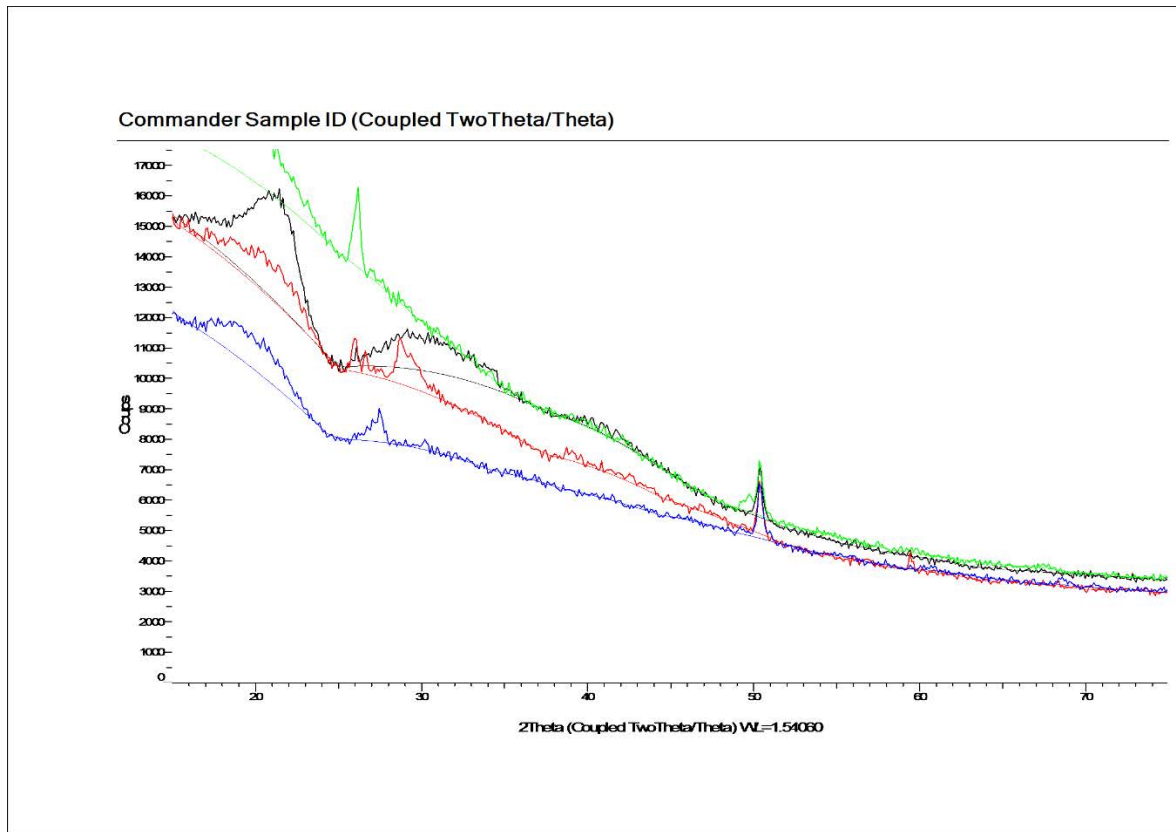


Figure IV-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de quatre échantillons

La **figure IV-2** montre en général une structure amorphe de tous les matériaux et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10 à 32°C.

Les diagrammes de diffraction de différents matériaux présentent des pics dans le domaine de 10 à 32°C et à 51°C, d'autre part on constate qu'après activation des matériaux bruts, le déplacement du pic principal montre que le processus d'activation a été bien réalisé.

La phase amorphe n'indique pas une adsorption et l'inverse pour les pics on peut obtenir l'interaction adsorbant-adsorbat.

IV.1.5-Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres d'analyse par infra rouges des différents adsorbants de matériau brut et des matériaux actifs préparés sont représentés sur la **figure IV-3**

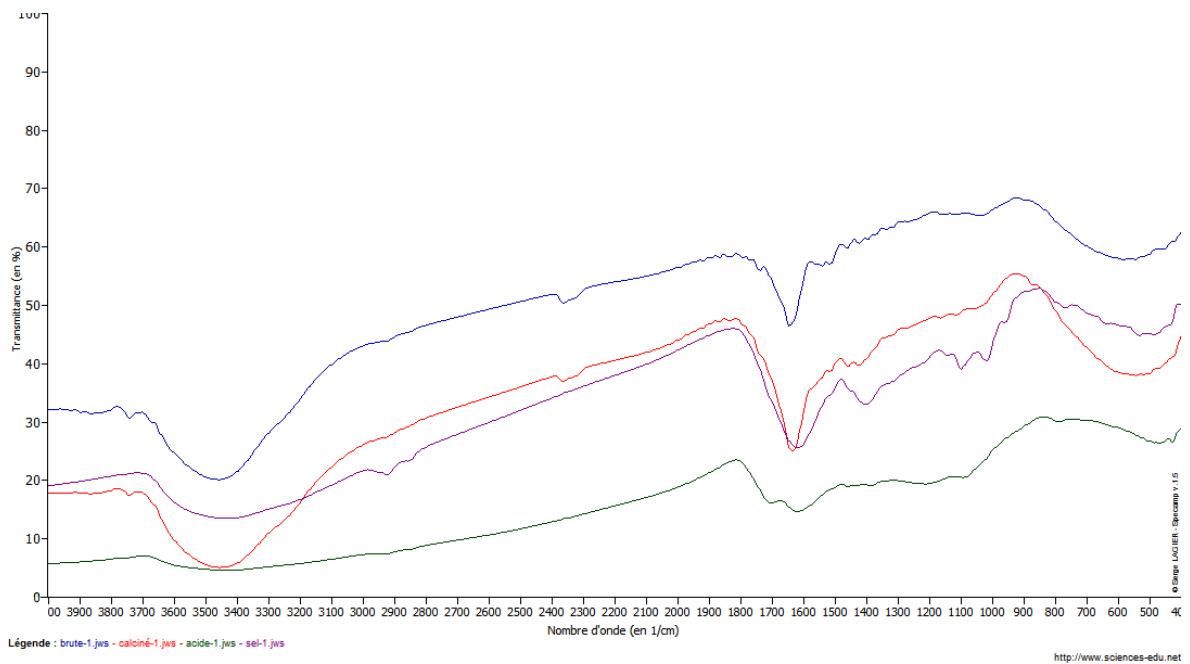


Figure IV 3 : spectres infrarouge des échantillons bruts, calciné, act acide et act sel.

Les spectres infrarouges montrent une distribution de pics similaire pour les quatre matériaux. Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur des matériaux (PAA, PAS et Pcal) en groupements fonctionnels a diminué. A titre d'exemple, le pic décelé au nombre d'onde 1631 cm^{-1} , pour lequel le spectre infrarouge du matériau brute et des autre matériaux présente un écart important, Ce qui rejoint les constats précédents relatifs aux modifications importantes entrainées au niveau des propriétés physicochimiques.

IV.2-Etude de l'élimination des colorants

IV.2.1-Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de (BM) sur les échantillons

L'étude de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps $Q = f(t)$ permet de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation.

Pour comparer entre les différents adsorbants, nous avons représenté sur la **figure IV-4** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM sur les échantillons PBr, PAA, PAS et Pcal.

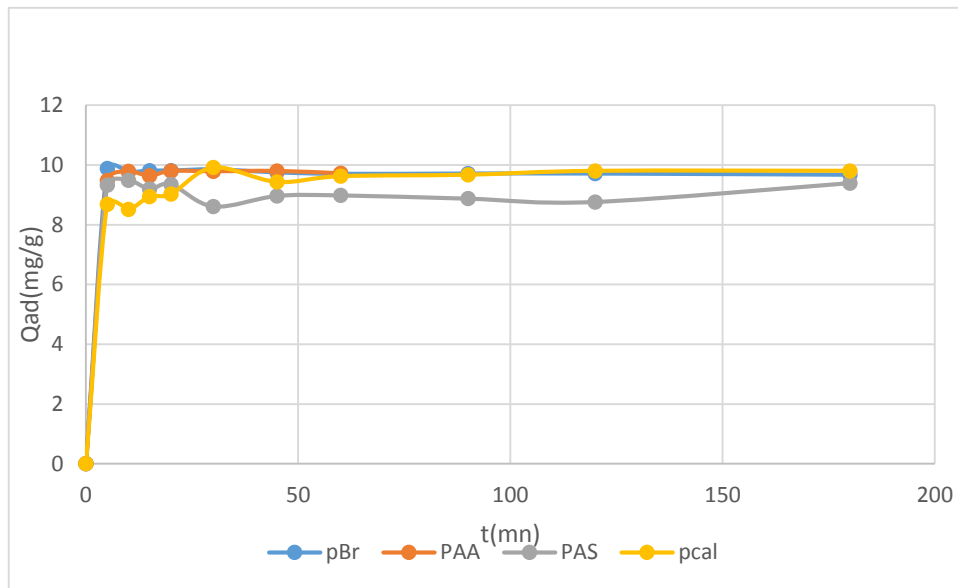


Figure IV 4- Cinétique d'adsorption du BM sur différents adsorbants

On ne constate que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). On considère que l'adsorption du BM sur la poudre de charbon d'Espagne est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 60min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 90min de réaction. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de 60min.

IV.2.2-Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BM en utilisant chaque échantillon, Les Résultats sont représentés sur la figure IV-5

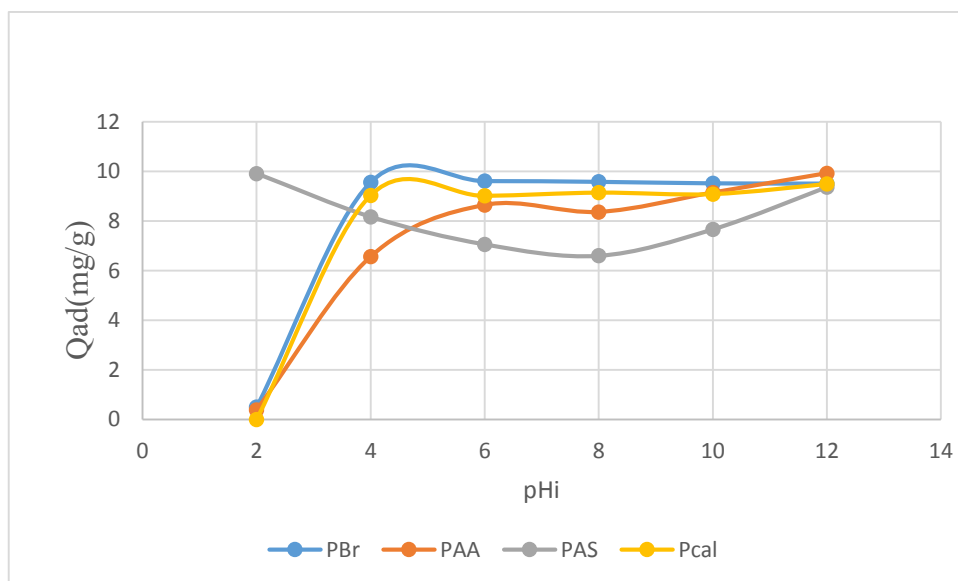


Figure IV-5 Effet du pH sur l'adsorption du BM par la poudre brute et activée

On remarque la quantité maximale d'adsorption de BM atteinte au pH=12 par les 4 supports, le PBr et le PAA la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH mais pour le pcal atteindre la quantité maximale au pH=2 et au pH=12, la Qad de Pcal à pH=2 supérieure de la Qad de PBr et de PAA ,

IV.2.3 Influence de la masse

L'effet de la masse sur l'adsorption du BM, les résultats obtenus sont illustre dans la **figure IV-6**

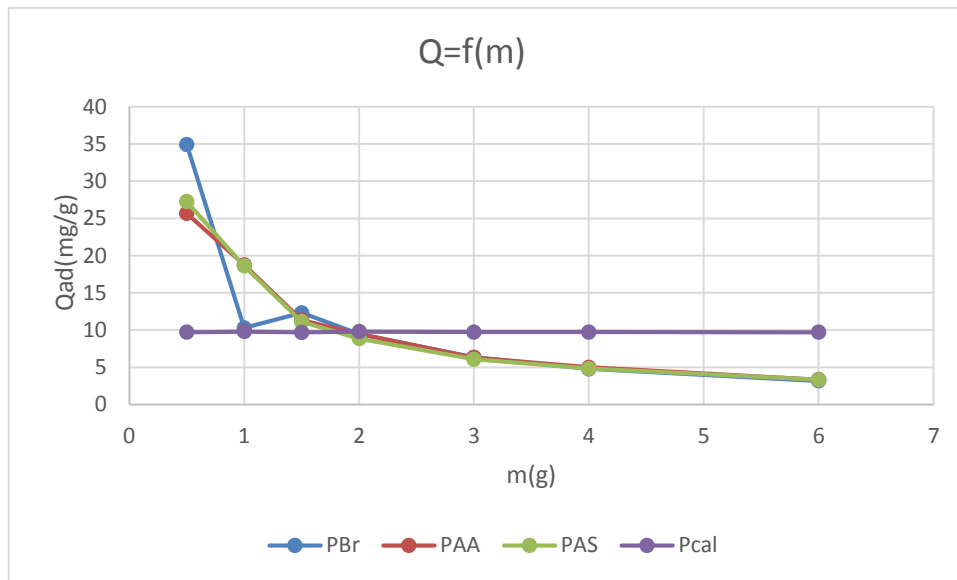


Figure IV-6 Effet de la masse de l'adsorbant sur la décoloration

La diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de masse d'adsorbant mais pour l'adsorbant Pcal n'efflué pas. Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces Sites à cause de l'encombrement;

IV.2.4-Influence de la température

Cette effet est montre la déférence Qad (mg/g) du BM entre les échantillons par rapport déferents température du milieu, est représenté sur la **figure IV-7**

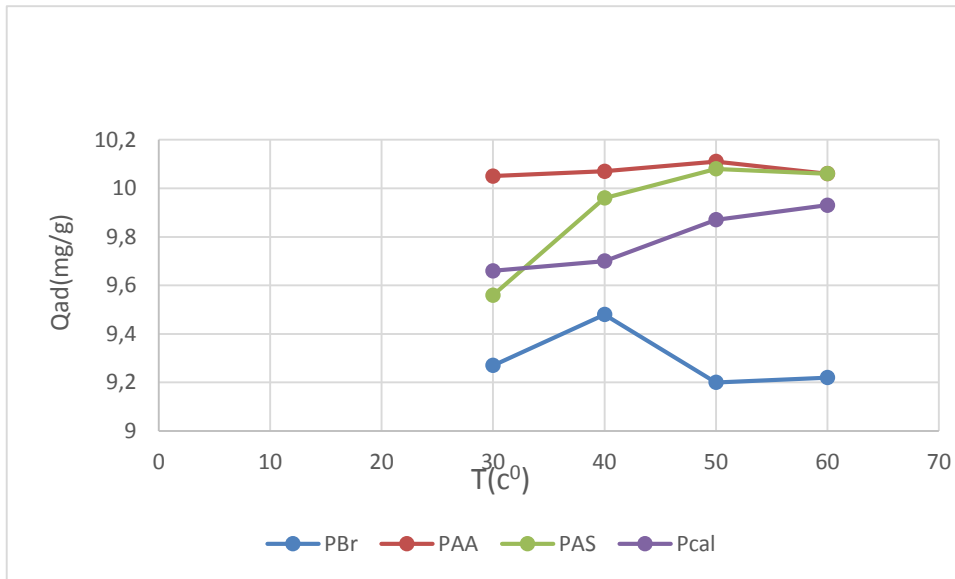


Figure IV-7 Les effets de température du milieu sur l'adsorption de BM

Tableau : IV-4 résume les résultats $Q=f(T)$

T (°C)	PBr	PAA	PAS	Pcal
30	9,27	10,05	9,56	9,66
40	9,48	10,07	9,69	9,70
50	9,2	10,8	10,08	9,87
60	9,22	10,06	10,06	9,93

Les valeurs de ce tableau indiquent que la quantité adsorbée de BM sur les différents supports sont presque égaux donc la température n'influe pas sur l'adsorption du BM sauf pour le PAS la quantité adsorbée a changé de 9,56 à 10,08 mg/g.

IV.2.5 Influence de la vitesse

L'optimisation de la vitesse d'agitation a permis de mesurer la quantité maximale adsorbée à l'équilibre, l'augmentation de la vitesse favorise une petite augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène, celle-ci montre que l'augmentation de la vitesse n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur les échantillons, PBr, PAA, PAS et l'inverse pour l'échantillon pcal.

La **figure IV-8** traduit l'effet de la vitesse sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène

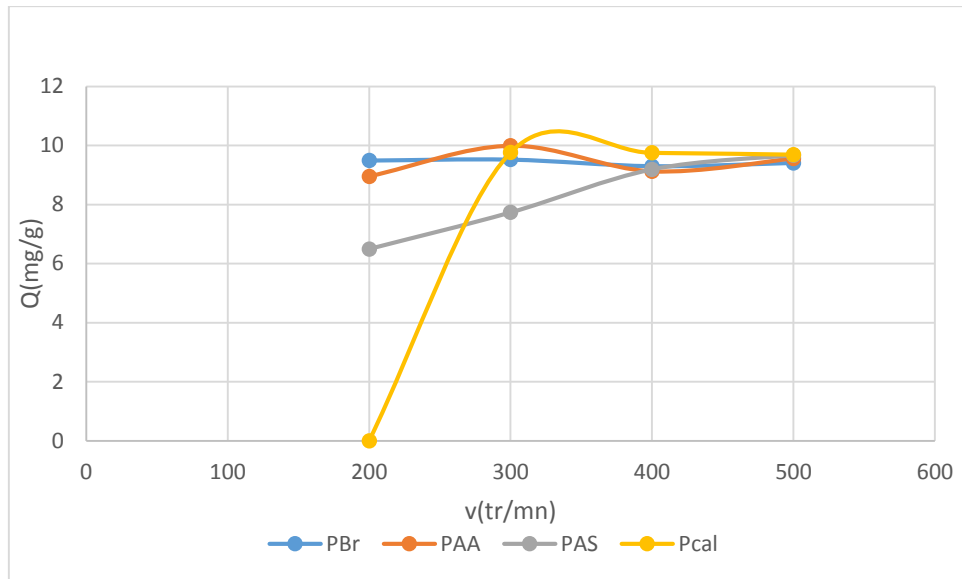


Figure IV-8 quantité d'adsorbée de BM en fonction de la vitesse d'agitation

IV.2.6-Influence de concentration

Les résultats de l'effet de la concentration sur l'adsorption du BM sur les 4 échantillons sont illustrés dans la **figure IV- 9**, la quantité maximale adsorbée de BM =10mg/g à la concentration=10mg/l, l'augmentation de la concentration n'efflue pas beaucoup pour la PBr , au cours de l'augmentation de la concentration de BM les autre courbe sont terminent par diminution de quantité adsorbée

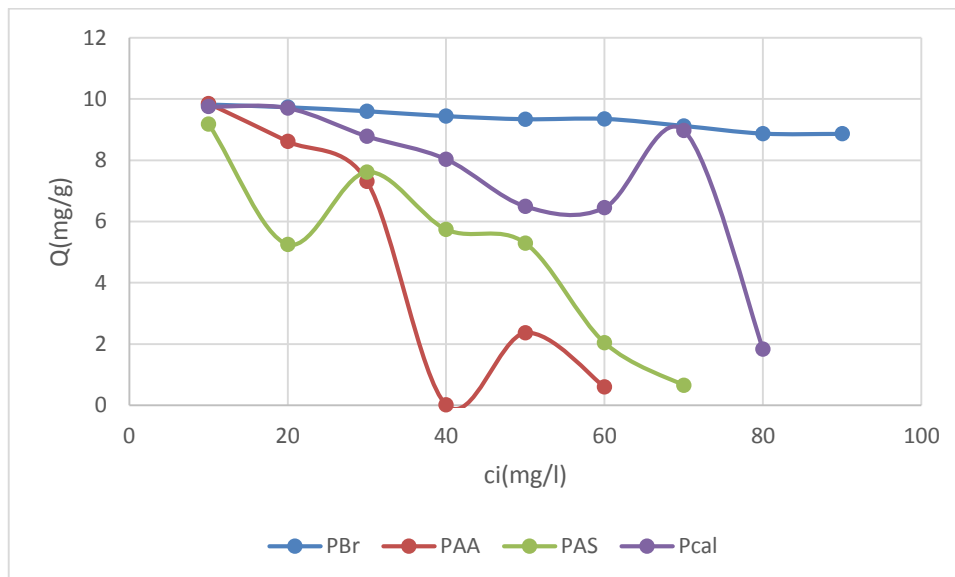


Figure IV- 9 Quantité adsorbée en BM en fonction de la concentration initiale

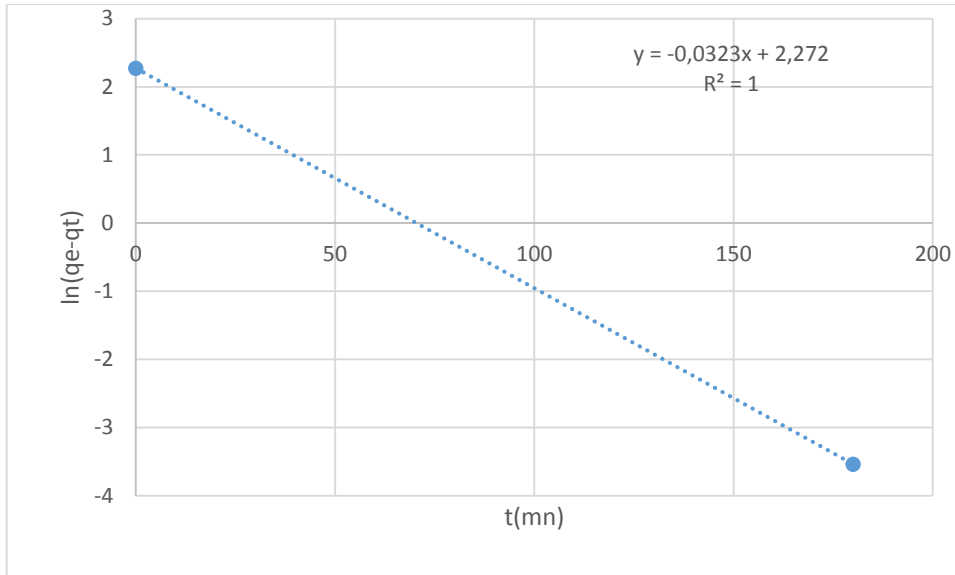
IV.3-Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles utilisés dans ce cas sont :

- pseudo-premier ordre
 pseudo-deuxième ordre

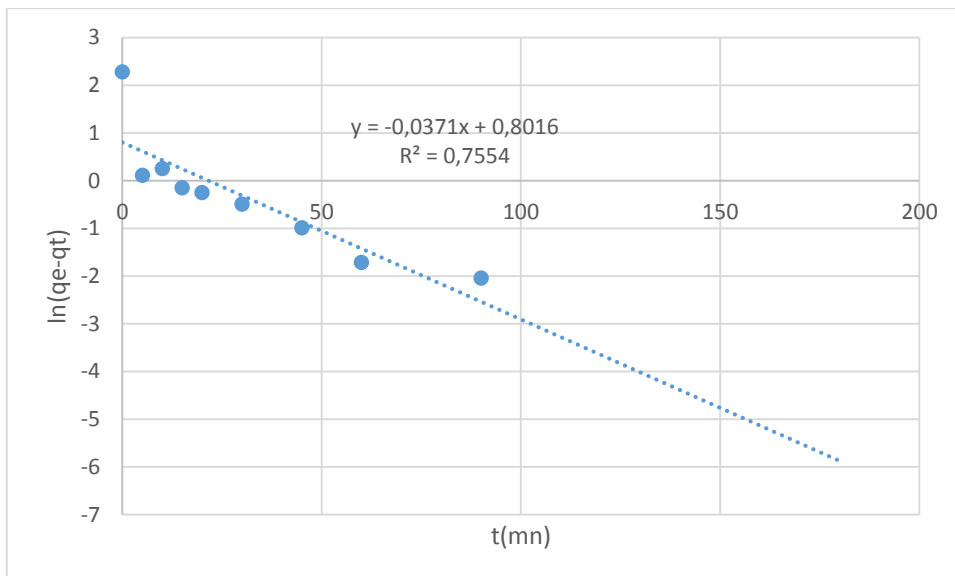
IV.3.1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Pour la poudre brute :



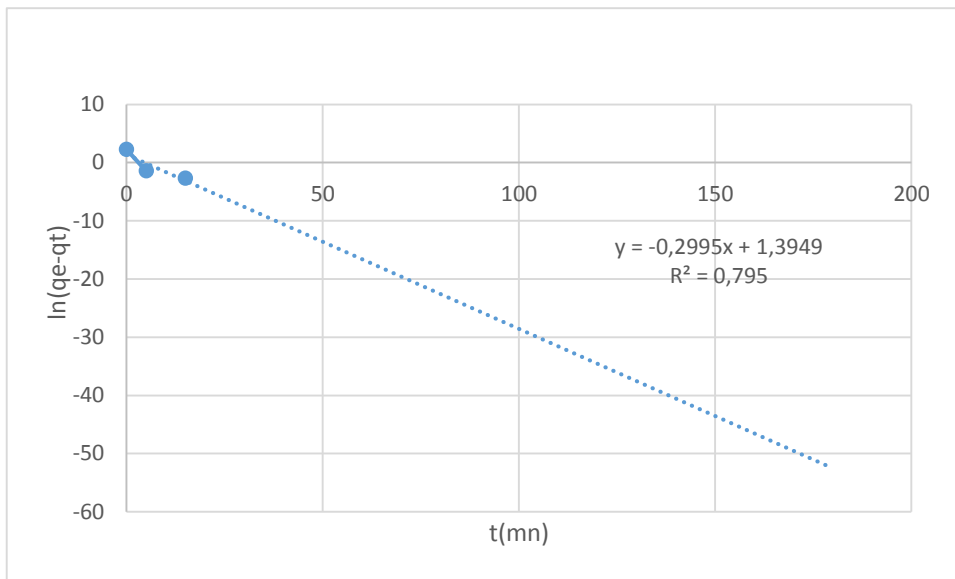
(a)

Pour la poudre calcinée :



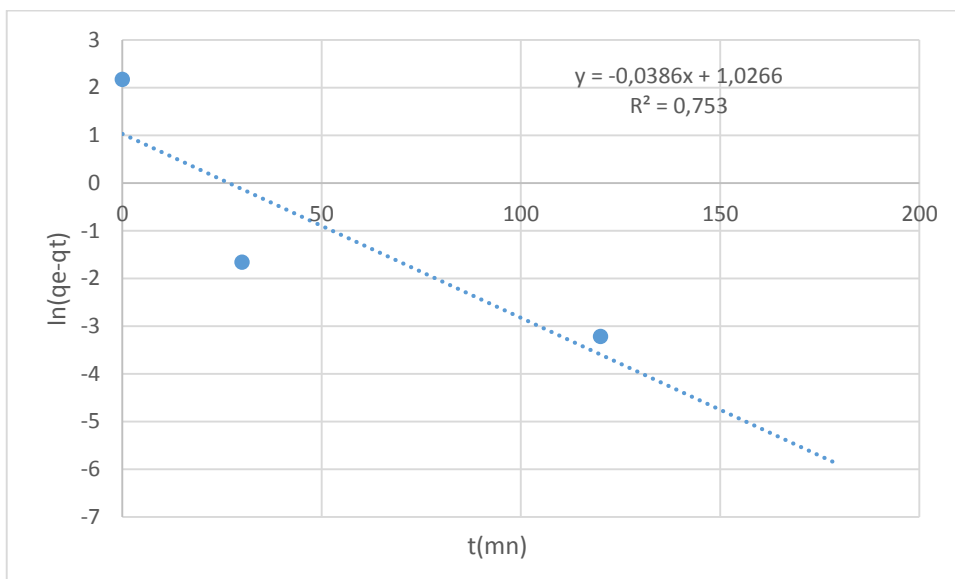
(b)

Pour la poudre activée par acide :



(c)

□ Pour la poudre activée par sel :

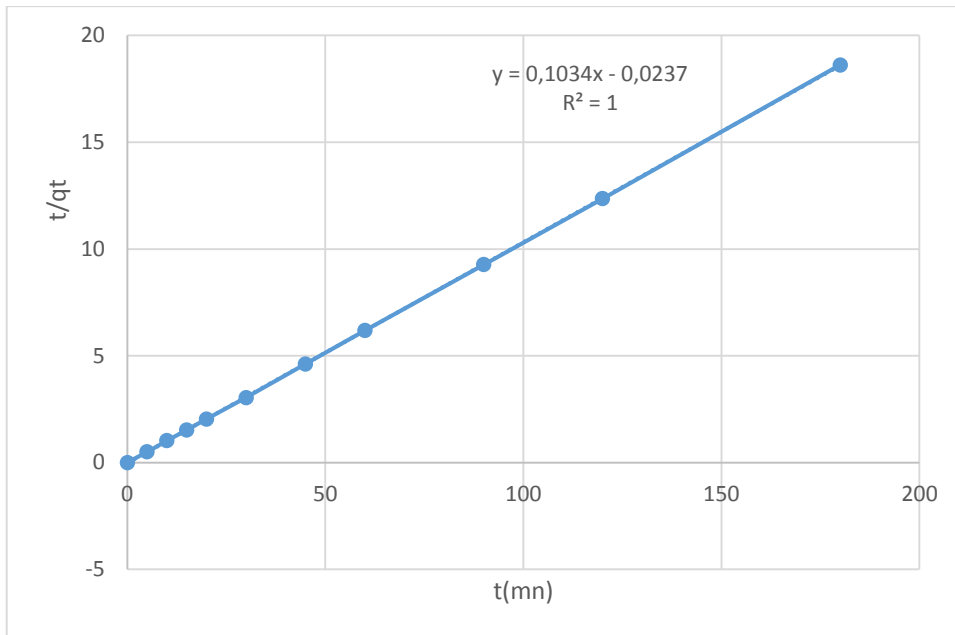


(d)

Figure IV- 10 Application du modèle de pseudo premier ordre, figures : a, b, c, d.

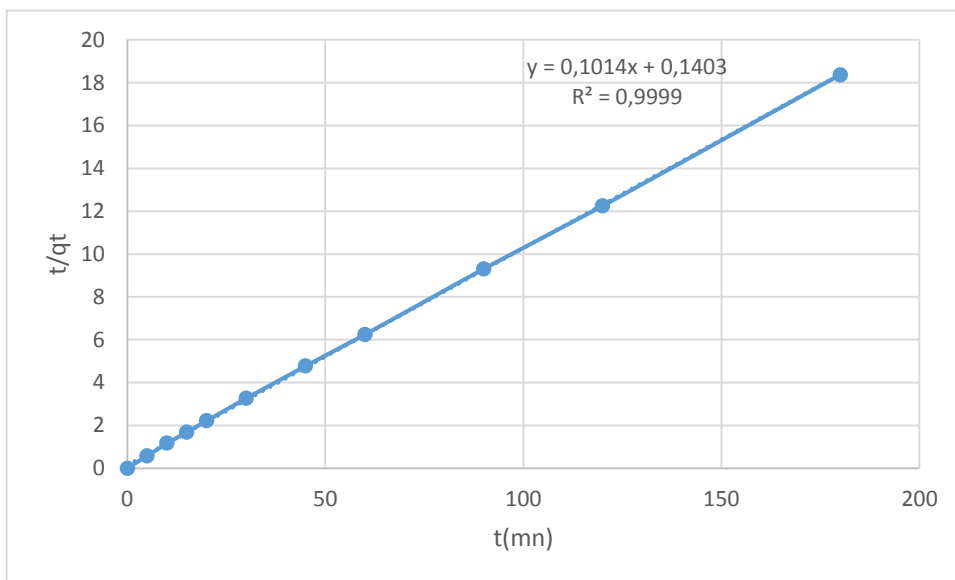
IV.3.2-Modèle de la cinétique du deuxième ordre

□ Pour la poudre brute :



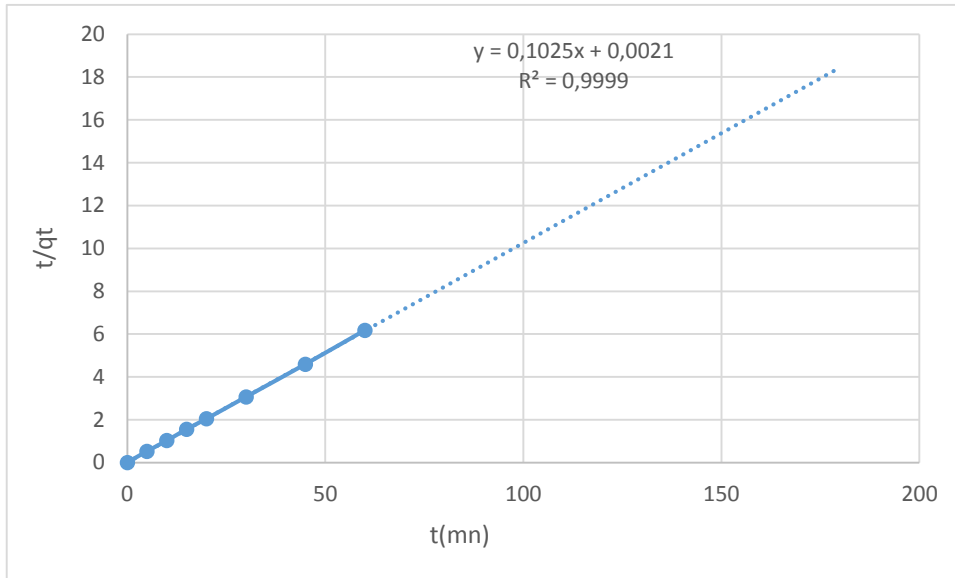
(e)

□ Pour la poudre calcinée :



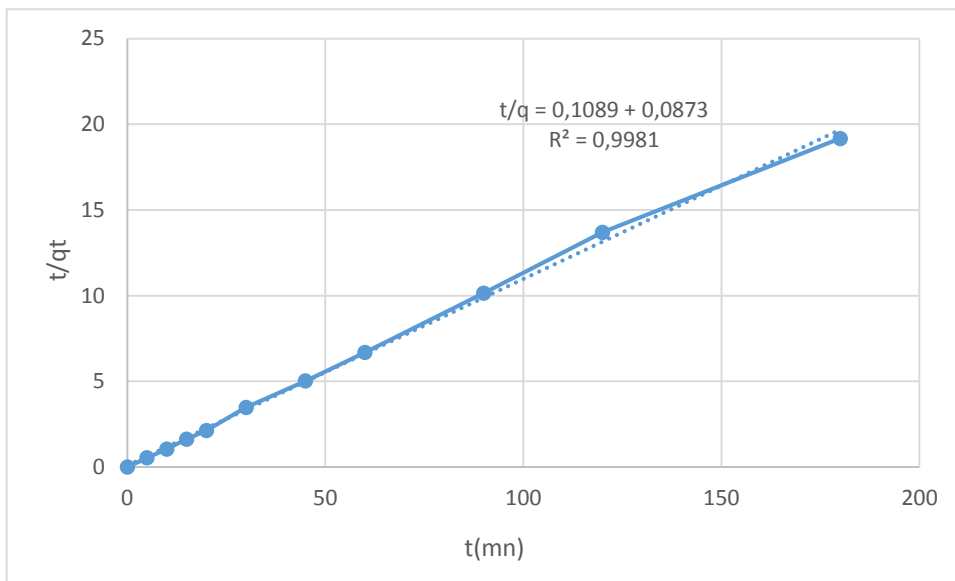
(f)

□ Pour la poudre activée par acide :



(g)

□ Pour la poudre activée par sel :



(h)

Figure IV- 11 Application du modèle de pseudo-deuxième ordre, figures : e, f, g, h.

Tableau IV-5 résume l'ensemble des paramètres des deux modèles 1^{er} et 2^{em} ordre

échantillons	Premier ordre		deuxième ordre	
	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	R ²
Poudre brute	0,032	1	0,45	1
Poudre calcinée	0,037	0,755	0,010	0,999
Poudre act acide	0,299	0,795	0,010	0,999
Poudre act sel	0,038	0,753	0,123	0,998

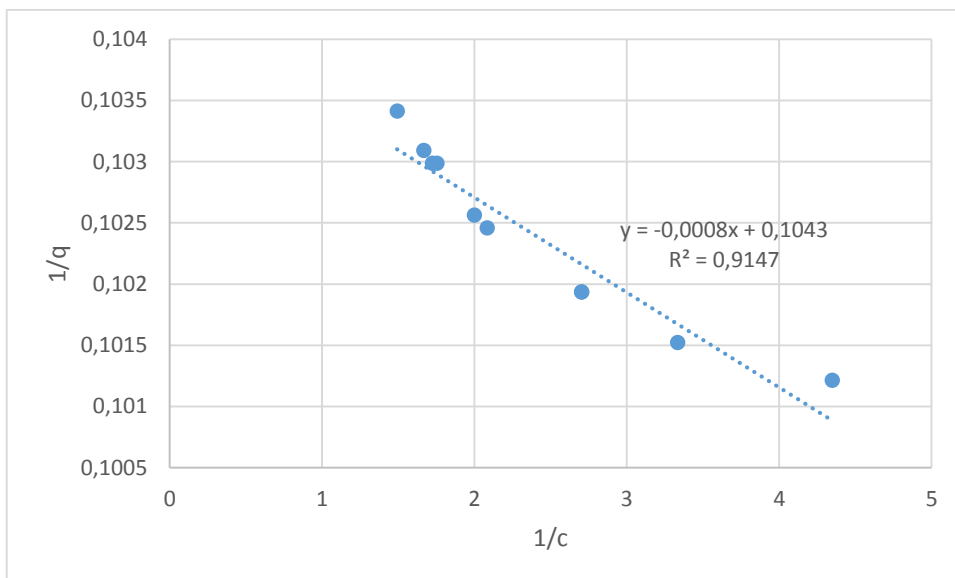
En examinant ces valeurs, on constate que les cinétiques d'adsorption relatives aux quatre adsorbants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,99 ainsi pour l'adsorbant poudre brute décrite aussi pour le modèle de premier ordre à R²=1.

IV.4-Modélisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption du colorant sur les quatre supports est modélisée par l'équation de Langmuir et celle de Freundlich, et les représentations graphiques sont les suivants :

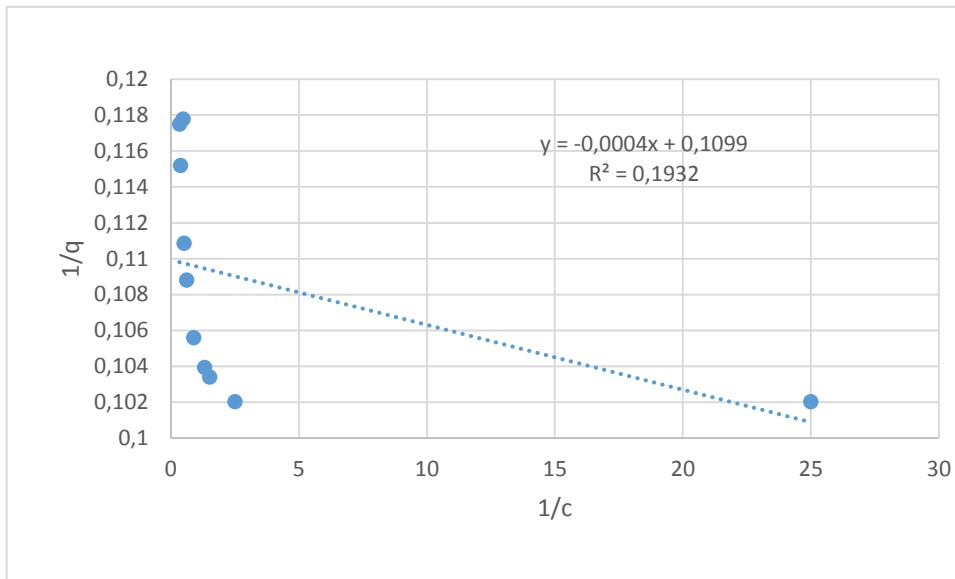
IV.4.1-La linéarisation avec le modèle de Langmuir donne :

□ Pour la poudre brute :



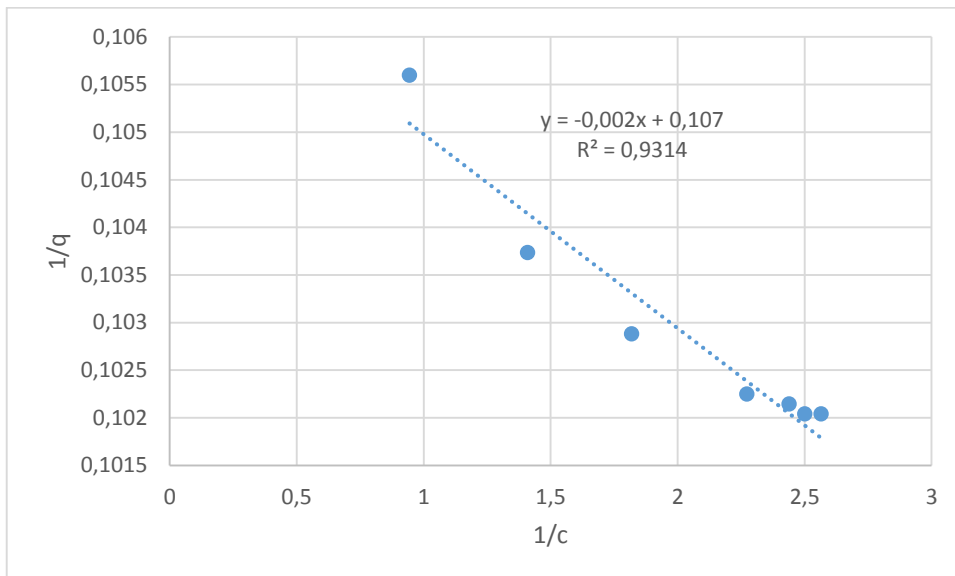
(a)

□ Pour la poudre calcinée :



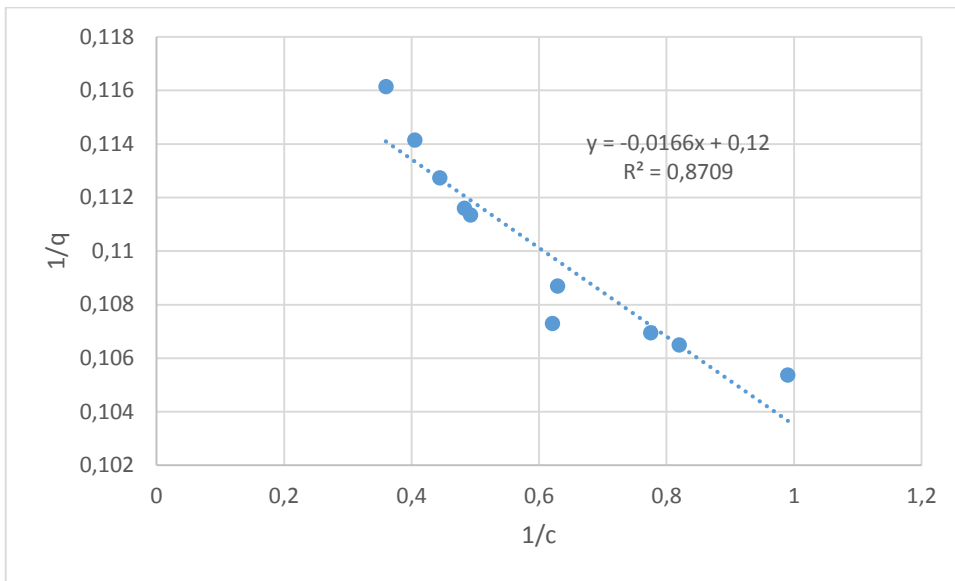
(b)

□ Pour la poudre activée par acide :



(c)

□ Pour la poudre activée par sel :

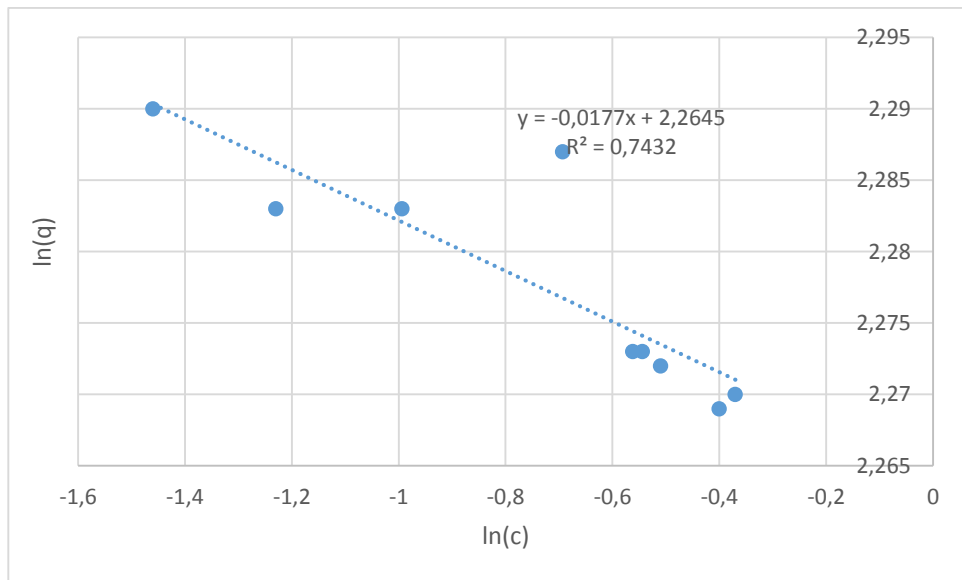


(d)

Figure IV-12 (a, b, c, d) : Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du BM

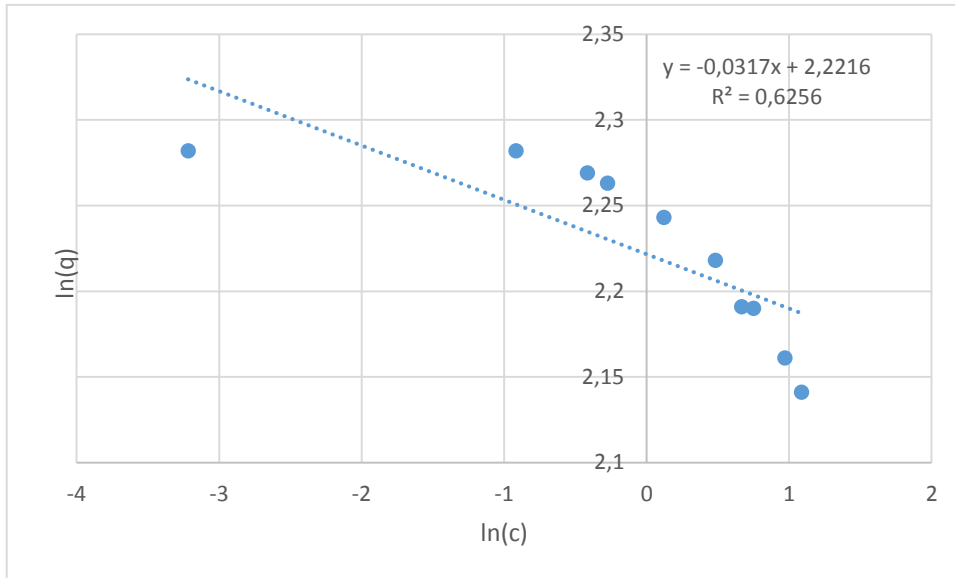
IV.4.2-La linéarisation avec le modèle de Freundlich donne :

□ Pour la poudre brute :



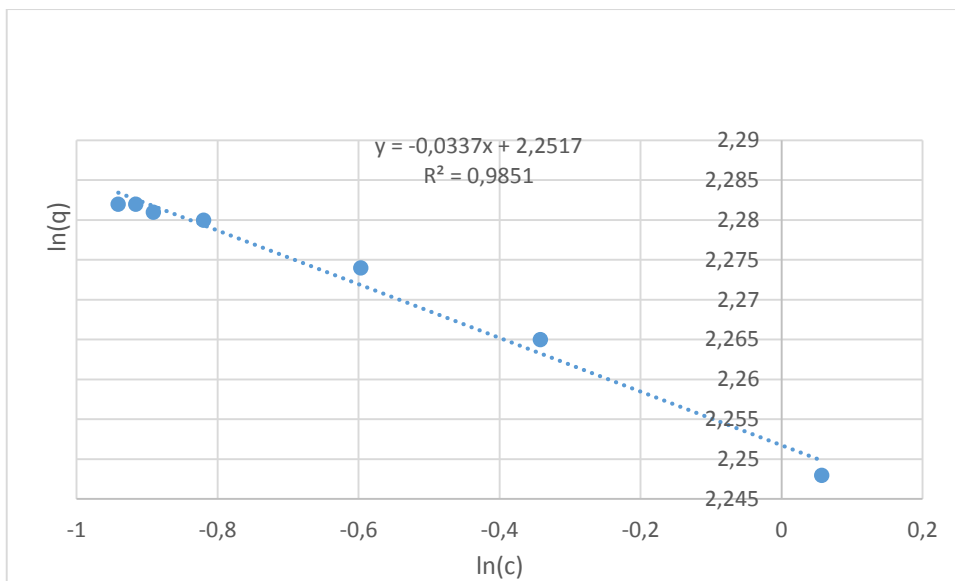
(e)

□ Pour la poudre calcinée :



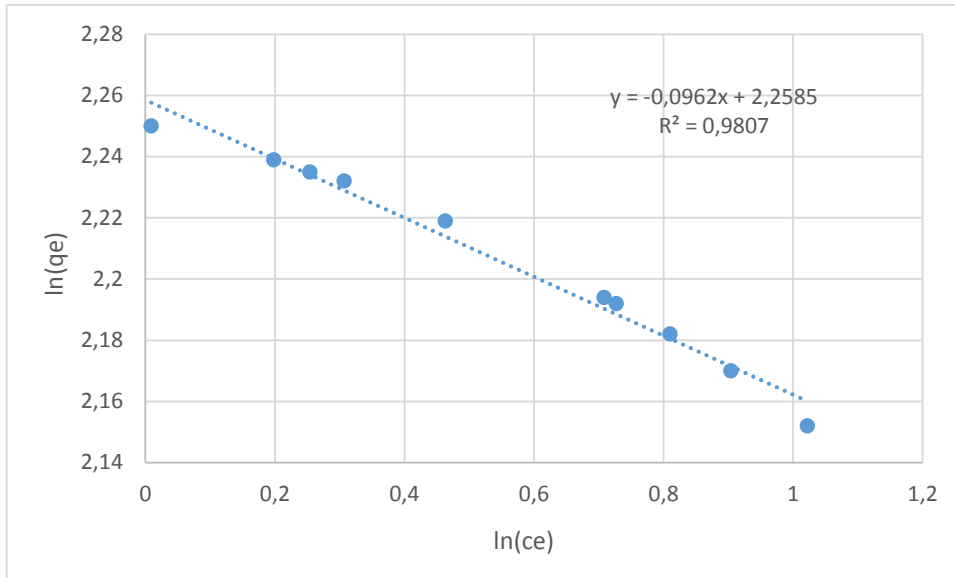
(f)

□ Pour la poudre activée par acide :



(g)

□ Pour la poudre activée par sel :



(h)

Figure IV-13 (e, f, g, h) : Linéarisation par le modèle de Freundlich d’adsorption

Tableau IV-6 les constantes de Langmuir et Freundlich, les coefficients de corrélations du colorant pour les quatre supports

Echantillon	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
	Qm (mg/g)	K (l/g)	R ²	Kf (mg ¹⁻ⁿ Ln/g)	1/n	R ²
Poudre brute	0,103	0	0,914	9,62	0,017	0,743
Poudre calcinée	0,11	0	0,193	9,21	0,031	0,625
Poudre activée acide	0,105	0,01	0,931	9,49	0,033	0,985
Poudre activée sel	0,114	0,14	0,870	9,56	0,096	0,980

Comme cité précédemment l’adsorption est d’autant plus importante que le facteur 1/n est petit. En effet la plus basse valeur de 1/n (0.017) est obtenue pour le modèle Freundlich par l’adsorbant poudre brute.

Les capacités d’adsorption maximales, déterminées à partir de l’isotherme de Langmuir, sont respectivement inférieure à 1mg/g.

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources 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 les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique.

Dans cette étude, on a opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques. Le choix du matériau adsorbant dans ce type de traitement est primordial ; c'est le bon choix qui conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé. Cette étude a montré que la plante de chardon d'Espagne pourrait être valorisée potentiellement pour l'élimination des colorants dans les eaux naturelles et industrielles par exemple. La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation, Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption pour le colorant le BM, ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Les résultats des essais d'adsorption, ont montré dans des conditions appropriées le taux de réduction de ce colorant.

L'étude de La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec les modèles de Langmuir et de Freundlich pour le colorant étudiés.

L'étude de La modélisation la cinétique d'adsorptions obtenues, concorde bien avec le modèle pseudo deuxième ordre que le modèle pseudo première ordre.

En fin, l'utilisation de la bio-sorption en tant que processus de traitement des eaux s'avère prometteuse dans l'élimination de colorant de l'eau; la modification chimique du matériau apporterait beaucoup plus d'informations qui contribueraient à une meilleure compréhension du phénomène de bio-sorption et de l'efficacité obtenue. D'autres part, plus de caractérisation spectroscopique du matériau : diffraction rayons X et IR donnerait aussi des informations quant à la structure et les sites de surface de la plante étudiées.

Références

- [1] **Batzias F.A. et D.K. Sidiras, (2007)** Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208-1217.
- [2] **Ghosh D. et K.G. Bhattacharyya (2002)**. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300.
- [3] **Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng (1997)**. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525-531.
- [4] **Robinson T., G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001)**. Remediation of dyes in textile effluent: 388 *Adsorption du bleu de méthylène* a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [5] **Rouli M. et A.A. Vassiliadis (2005)**. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44.
- [6] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [7] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [8] Daoud T. Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [9] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [10] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [11] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [12] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [13] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [94] **Lauwerys R.** Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris. (1990).
- [15] **MN. Bakara**, élimination des colorants de synthèse par adsorption et par oxydation, thèse de doctorat, 2008
- [16] **S. Arris**, étude expérimental de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par

adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat, 2008

[17] **R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla,** «Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.

[18] **E.L. Slejko, M. Dekker** , Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York 1985

[19] **W. J. Weber, P. M. Mc Ginley, L. E. KTZ** , Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, Vol. 25, p.499-528,

[20] **L. ROBERT** , Opération unitaire-, Techniques de l'ingénieur J2730 a, 1989 [21] **B. Yu,**

Y. Zhang, Alka Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris _The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper' J of Hazardous Material B80, 2000, 33-42

[22] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

[23] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.

[24] Schrotter J-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.

[25] Zawlotzki G E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24/9/2004.

[26] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.

[22] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

[27] Emna E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.

[28] Chebli D. Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, 18/02/2012.

[29] Ben Aissa A. Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-, 2010/2011.

[30] Guettari S. Benkhatou K. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les

Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.

[31] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de

doctorat, l'université Paris-Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.

[32] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.

[33] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 02/12/2010.

[34] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dradic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGÉ de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.

[35] Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-,5/12/2010.

[36] Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'oranMohamed Boudiaf, 2013/2014.

[37] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre 2002. PDF.

[38] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 31/10/2012.

[39] BENDOU S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes-, 12/2009.

[40] Chloé B. Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux Enfants, Travail de Maturité, Le 7/11/2011.

[41] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris (2007).

[42] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.

[43] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).

[44] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.

- [45] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.
- [46] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [47] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.)
- [48] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [49] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidr-Biskra, Juin 2014.
- [50] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october (2000), rome.
- [51] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.
- [52] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242.
- [53] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [54] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [55] N. El Hannafi, M.A. Boumakhla, T. Berrama, Z. B. endjama. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modeling and optimization. *Desalination* 223 (2008) 264-268.
- [56] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317 (2012) 9-14.)
- [57] M. Gueye, J. Blin, C. Brunshwing. Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H₃PO₄. Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6^{ème} édition 4-8 avril 2011.
- [58] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology* 42 (2005) 159-168.
- [59] Tzong-Horng Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 129–142.

[60] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Envi. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.)

([61] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.

[62] Tzong-Horng Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 129–142.

[63] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, L. Huang. X. Xu, Q. Li. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797.)

Annexe

Matériels utilisés

- Agitateur magnétique
- Secoueur
- Pompe à vide
- PH mètre
- UV

Les produits utilisés

Bleu de méthylène (BM);

Chlorure de sodium (Na Cl) ;

Hydroxyde de sodium (NaOH) : M = 40 g/mole, C= 1N ;

Acide Chlorhydriques (HCl): M = 36.45 g /mole, C= 1N.

Chlorure de zinc ($zncl_2$)

Acid phosphorique (H_3po_4)

Les tableaux des valeurs du paramètre étudié.

*effet de temps

t (mn)	pBr	PAA	PAS	Pcal
0	0	0	0	0
5	9,88	9,47	9,32	8,68
10	9,76	9,78	9,49	8,51
15	9,81	9,64	9,2	8,94
20	9,81	9,8	9,35	9,02
30	9,85	9,79	8,61	9,91
45	9,75	9,8	8,96	9,43
60	9,7	9,72	8,98	9,62
90	9,71		8,87	9,67
120	9,71		8,76	9,8
180	9,67		9,39	9,8

*effet de PH (pzc)

pH	PBr	PAA	PAS	Pcal
2	0,09	0,3		0,24
4	1,9	0,27	2	2,85
6	0,38	-1,96	0,45	1,3
8	-1,51	-3,35	-4,53	-0,74
10	-3,11	-5,34	-3,76	-2,66
12	-0,33	-4,7	-4,8	-3,8

*effet de pH

Ph	PBr	PAA	PAS	Pcal
2	0,5	0,39	9,91	0
4	9,56	6,56	8,17	9,03
6	9,61	8,64	7,06	9,01
8	9,58	8,36	6,6	9,14
10	9,52	9,14	7,66	9,08
12	9,51	9,92	9,36	9,49

*effet de vitesse

V (tr/mn)	PBr	PAA	PAS	Pcal
200	9,49	8,95	6,49	0
300	9,52	9,99	7,73	9,76
400	9,3	9,12	9,19	9,75
500	9,41	9,56	9,67	9,69

*effet de mass

m(g)	PBr	PAA	PAS	Pcal
0,5	34,9	25,66	27,26	9,72
1	10,28	18,75	18,61	9,8
1,5	12,32	11,35	11,12	9,68
2	9,48	9,5	8,86	9,79
3	6,33	6,31	6,07	9,74
4	4,78		4,83	9,74
6	3,18		3,32	9,71

*effet de température

T (°c)	PBr	PAA	PAS	Pcal
30	9,27	10,05	9,56	9,66
40	9,48	10,07	9,96	9,7
50	9,2	10,11	10,08	9,87
60	9,22	10,06	10,06	9,93

*effet de concentration

	PBr	PAA	PAS	Pcal
10	9,82	9,85	9,18	9,75
20	9,73	8,61	5,25	9,7
30	9,6	7,31	7,61	8,78
40	9,44	0,01	5,74	8,03
50	9,34	2,36	5,29	6,49
60	9,35	0,59	2,04	6,45
70	9,12		0,65	8,97
80	8,87			1,83
90	8,86			

*La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 25 mg/L de BM. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance

La longueur d'onde maximale est obtenue directement par balayage automatique est 610 nm.

