

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

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE MASTER
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

**ADSORPTION DES COLORANTS CATIONIQUES ET
METAUX LOURDS SUR BIOADSORBANT A BASE
DE ROSMARINUS OFFICIALINALIS**

Réalisé par :

M^{elle} KADI HAIZIA.

Encadré par :

M^r. Z. BENMAAMAR.

M^{me} D. BADIS.

Année universitaire 2019/2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

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

A mes sœur nassira

A ma sœur Sabrina et son marie taib et coucous Abderrahmane ; Abdellah ; A ma sœur souhila et son marie Mahfoud et coucous

Tassnim, Mohamed zaki

A mes Frères Ali, Abdessalem

A toute ma famille

A très chère Amis Mohammed, Bachir, Hicham, Hamid, Abde EL Nacer

A très chère cusine Fatima

A tous les doctorants Benacer Nour El Houda ; guettache Abderrahmane, nousaiba, Samir

Tous mes amis les plus proches de moi ; zahia; soumia ; wissem ; Houria; Louiza; Hafida et Fairouz ; houda, Meriem, Habiba.

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

HAIZIA

REMERCIEMENT

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

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



ملخص

لحماية البيئة من الملوثات الصناعية يستوجب علينا إستعمال مواد يمكننا إد مصاص هذه الأخيرة. كما يجب علينا إيجاد مواد بسيطة متوفرة وغير مكلفة. في هذا العمل البحثي قمنا بإعداد مواد غنية بالكربون، من خلال إستعمال نبات يدعى "كليل الجبل" "*rosmarinus officinalis*".
بواسطة تنشيط فيزيائي يتم استخدام الكربون المنشط كما المميزات لتنقية المياه التي تحتوي على الأصباغ الموجبة (الميثيلين الأزرق) والمعادن الثقيلة (لكروم +6).
قمنا بدراسة تحليلية للممتصات بواسطة الأشعة (DRX)، الأشعة تحت الحمراء (IRTF)، (MEB) قمنا أيضا بدراسة، الرطوبة، الحموضة، الكثافة الظاهرية، (pH_{pzc}) والاختبار العلائقي.
تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة مثل درجة الحرارة، درجة الحموضة، الكتلة، وقت الاتصال، تركيز الملوثات وسرعة التحريك. تتميز الممتصات بواسطة نموذج النظام شبه الثاني ونموذج Langmuir وFrendlich.

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 effectués sur l'adsorption des colorants et des métaux lourds sur *rosmarinus officinalis*. Dans ce travail on a préparé des matériaux riches en carbone, à partir d'une plante qui ont été activés physiquement. Les charbons actifs sont utilisés comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en colorants cationiques (bleu de méthylène) et métaux lourds Cr (+6). 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, pH_{pzc}. MEB, Taux d'humidité aussi sont étudiés. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo premier ordre, pseudo seconde ordre et le modèle de Langmuir et Freundlich décrit correctement les isothermes d'adsorption.

Abstract:

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

In this work, carbon-rich materials were prepared from a plant which was physical activated. The activated carbons are used as adsorbents for the purification of water charged with cationic dyes (methylene blue) metal (+6). The influences of various parameters such as temperature, pH, mass, concentration, and agitation speed and contact time were studied. The adsorbents were characterized by DRX, IRTF, Scanning Electron Microscopy and pH_{pzc}. The ash rates, moisture content also are studied. The modeling of kinetics obeys the pseudo first order pseudo second order model and the Langmuir and Freundlich model correctly describes the adsorption isotherms.

Liste des abréviations

| Abréviation | Dénomination |
|---------------------------------|--------------------------------|
| BM | Bleu de méthylène |
| CA | Charbon actif |
| °C | celsius |
| C_0 | Concentration initiale |
| g/mol | Gramme par mole |
| Hcl | Acide chlorhydrique |
| Kf | Constant de Freundlich |
| Kl | Constat de Langmuir |
| K ₂ CrO ₇ | Bichromate de potassium |
| ml | millilitre |
| min | minute |
| N | Intensité d'adsorption |
| NaoH | Hydroxyde de sodium |
| pH | Potentiel d'hydrogène |
| pH pzc | Point isoélectrique |
| PL Br | Plante brute |
| PL cl | Plante calciné |
| Qt | Quantité adsorbé a l'instant |
| Qe | Quantité adsorbé a l'équilibre |
| Qm | Capacité d'adsorption |
| R% | Capacité d'adsorption |
| | |

TABLE DES MATIERES

Remercîment

Dédécasse

Résumé

Listedes tableaux

Listes des figures

Tables des matières

Introduction.....01

Chapitre I : l'adsorption

I.1.Introsuction.....03

I.2.Définition et description générale de l'adsorption.....03

I.3.Paramètres influant sur l'adsorption.....03

I.4.Description du mécanismed'adsorption.....04

I.5.Typed'adsorption.....05

I.5.1.Physisorption.....05

I.5.2.Chimisorption.....05

I.6.Application.....06

I.7Équilibre d'adsorption sur un solide.....07

I.7.1Cinétique d'adsorption.....07

| | |
|---|----|
| I.7.2. Les modèles cinétiques d'adsorption..... | 07 |
| I.7.2.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre..... | 08 |
| I.7.2.2.Modèle de la cinétique du deuxième ordre..... | 08 |
| I.7.3.Isotherme d'adsorption..... | 09 |
| I.7.3.1.Types d'adsorption..... | 09 |
| I.7.4.Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 10 |
| I.7.4.1.Modèle de Langmuir..... | 10 |
| I.7.4.2.Modèle de Freundlich..... | 10 |

CHAPITRE II : LES COLORANTS ET MÉTAUX LOURDS

| | |
|--|----|
| III.les colorants..... | 16 |
| II.1.1. Généralités sur les colorants | 16 |
| II.1.2. Classification des colorants..... | 16 |
| II.1.3. Aspect toxicologique..... | 18 |
| II.1.4. Procédés de traitement des colorants | 19 |
| II.2. Les métaux lourds..... | 21 |
| II.2.1. Introduction..... | 21 |
| II.2.2. Définition..... | 21 |
| II.2.3. Les sources des métaux lourds..... | 22 |
| II.2.3.1. Les sources naturelles..... | 22 |
| II.2.3.2. Les sources anthropiques..... | 23 |

| | |
|---|----|
| II.2.3.3. Utilisations des Métaux..... | 23 |
| II.3. Répartition des métaux lourds dans l'environnement..... | 24 |
| II.3.1. Contamination des sols..... | 24 |
| II.3.2. Le processus de transfert..... | 24 |
| II.3.3. Répartition des métaux lourds dans les sols | 24 |
| II.3.4 Contamination de l'air..... | 26 |
| II.3.5. Contamination de l'eau..... | 26 |
| II.4. Impact toxicologique..... | 27 |
| II.4.1 Exposition..... | 27 |
| II.4.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique..... | 27 |
| II.4.3. Effets sur la santé..... | 28 |
| II.5. Normes et réglementation..... | 29 |

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction..... | 32 |
| III. Matériel..... | 32 |
| III.2.1. Petit matériel | 32 |
| III.2.2. Appareillage | 32 |
| III.2.3. Produits utilisés | 33 |
| III.3. Méthodes..... | 33 |
| III.3.1. Préparation des matériaux..... | 33 |
| III.3.2. Méthode et technique de Caractérisation de l'adsorbant..... | 34 |
| III.3.2.1. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 34 |
| III.3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 34 |
| III.3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 35 |
| III.3.2 .5. Le pH de point de charge nulle (pH pzc) | 35 |
| III.4. Adsorption en réacteur discontinu | 36 |
| III.4.1 Protocoles expérimentaux d'adsorption | 36 |
| III.4.2. Étude paramétrique..... | 36 |

| | |
|--|----|
| III.4.2.1 Cinétiques d'adsorption | 37 |
| III.4.2.2 -Influence de la masse d'adsorbant..... | 38 |
| III.4.2. 3 Influence du pH initial de la solution..... | 38 |
| III.4.2 .4 Effet de diamètre d'adsorbant..... | 39 |
| III.4.2.5 -Influence de la concentration initiale de la solution..... | 39 |
| III.4.2.6. Effet de la vitesse d'agitation | 39 |
| III.4.2.7. Effet de la température | 39 |
| Partie A : BLEU DE | |
| Méthylène..... | 40 |
| III.4.3 Le choix de polluant | |
| | 40 |
| III.4.4 Caractéristique physico chimique de bleue de méthylène..... | 40 |
| III.4.4.1 Méthodes de dosage | 40 |
| III.4.4.2. Préparation de solution du polluant | 41 |
| III.4.4.3. Élaboration des courbes d'étalonnages | 41 |
| III.4.5. LES CONDITION OPERATOIRES..... | 41 |
| III.4.5.1. Cinétiques d'adsorption | 41 |
| III.4.5.2 -Influence de la masse d'adsorbant..... | 42 |
| III.4.5.3 Influence du pH initial de la solution polluée..... | 42 |
| III.4.5.4 Effet de diamètre de l'adsorbant..... | 43 |
| III .4.5.5 -Influence de la concentration initiale de la solution..... | 44 |
| III.4.5.6. Effet de la vitesse d'agitation..... | 44 |
| III.4.5.7. Effet de la température | 45 |
| PARTIE B : LE CHROME | |
| | 45 |
| III.4.6 .Propriétés..... | 45 |
| III-4.6.1. Les procédés d'élimination du chrome..... | 46 |

| | |
|---|----|
| III.4.6.2. Préparation de solution du polluant | 46 |
| III.4.6.3. Élaboration des courbes d'étalonnages | 47 |
| III.4.6.4. Cinétique d'adsorption | 47 |
| III.4.6.5. Influence de la masse d'adsorbant..... | 48 |
| III.4.6.6. Influence de PH initial de la solution polluante..... | 48 |
| III.4.6.7. Influence de la concentration initiale de la solution polluante..... | 49 |
| III.4.6.8. Effet de la vitesse d'agitation..... | 50 |

CHAPITRE IV RESULTAT ET DISCUSSION

| | | |
|------------|---|----|
| IV.1 | Résultats de l'élimination des polluants..... | 51 |
| IV.1.1 | Caractérisation physicochimique des bios adsorbants..... | 51 |
| IV.1.1.1 | Le pH de point de charge nulle (pH pzc)..... | 51 |
| IV.1.1.2 | Analyse fonctionnelle par (FTIR)..... | 52 |
| IV.1.1.3 | Analyse par diffraction des rayons (DRX)..... | 53 |
| IV.2 | Application de la bio adsorption..... | 55 |
| IV.2.1 | Détermination de la courbe d'étalonnage..... | 55 |
| IV.2.1.1 | Effet du temps d'agitation (étude cinétique)..... | 55 |
| IV.2.1.2 | Effet du pH | 57 |
| IV.2.1.3 | Effet de la vitesse d'agitation..... | 57 |
| IV.2.1.4 | Effet de la masse de bio adsorbant..... | 58 |
| IV.2.1.5 | Effet de la température..... | 59 |
| IV.2.2 | Modélisation de la bio adsorption du BM et du K ₂ CrO ₇ | 60 |
| IV.2.2.1 | Modélisation de la cinétique de bio adsorption..... | 60 |
| IV.2.2.2 | Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants (BM et du K ₂ CrO ₇)...61 | |
| IV.2.2.2.1 | Pour le bleu de méthylène..... | 61 |
| IV.2.2.2.2 | Pour le Chrome | 64 |
| IV.1.1.1 | Le pH de point de charge nulle (pH pzc)..... | 50 |
| IV.1.1.2 | Analyse fonctionnelle par (FTIR..... | 51 |
| IV.1.1.3 | Analyse par diffraction des rayons (DRX)..... | 52 |
| IV.2 | Application de la bio adsorption..... | 54 |
| IV.2.1 | Détermination de la courbe d'étalonnage..... | 54 |
| IV.2.1.1 | Effet du temps d'agitation (étude cinétique)..... | 54 |
| IV.2.1.2 | Effet du pH | 56 |
| IV.2.1.3 | Effet de la vitesse d'agitation..... | 56 |
| IV.2.1.4 | Effet de la masse de bio adsorbant..... | 56 |
| IV.2.1.5 | Effet de la de concentration initial..... | 57 |
| V.2.1.6 | Effet de la température..... | 58 |

| | | |
|------------|--|----|
| IV.2.2 | Modélisation de la bio adsorption du BM et du K_2CrO_7 | 58 |
| IV.2.2.1 | Modélisation de la cinétique de bio adsorption..... | 58 |
| IV.2.2.2 | Modélisation des isothermes d'adsorption des colorants (BM et du K_2CrO_7)...60 | |
| IV.2.2.2.1 | Pour le bleu de méthylène..... | 60 |
| IV.2.2.2.2 | Pour le Chrome | 62 |
| IV.2.3. | études comparatives..... | 67 |
| | Conclusion generale..... | 68 |

LISTE DES FIGURES

| N° | Figures | Page |
|--------------|---|------|
| Figure I.1 | Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... | 4 |
| Figure I.2 | Étapes du processus d'adsorption..... | 7 |
| Figure I.3 | Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse..... | 9 |
| | | 12 |
| FigureII.1 | Préparation de matériau..... | 30 |
| FigureII.2 | Photos montrant le cycle d'adsorption en mode statique..... | 33 |
| FigureII.3 | Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène..... | 37 |
| FigureII.1 | Le PH de point de charge nulle PH pzc) des bio adsorbant..... | 50 |
| FigureIII.2 | Spectre FTIR de bio adsorbant plante brute..... | 51 |
| FigureIII.3 | Spectre FTIR de bio adsorbant plante calciné..... | 54 |
| FigureIII.4 | Diffractomètre des rayons X(DRX) des bio adsorbat PL brute(A), PL calciné(B)..... | 55 |
| FigureIII.5 | Courbe d'étalonnage de BM, Cr..... | 56 |
| Figure III.6 | Influence de temps du contacte sur bio sorption de BM(a), Cr(b) des bio adsorbant PL brute, PL calciné, CA commercial..... | 57 |
| FigureIII.7 | Influence du pH sur bio sorption de BM(a), Cr(b) des bios adsorbants PL brute, PL calciné, CA commercial..... | 58 |
| FigureIII.8 | Influence de la vitesse d'agitation sur bi sorption de BM(a), Cr (b) des bios adsorbants PL brute, PL calciné, CA commercial..... | 58 |
| FigureIII.9 | Influence de la masse sur bio sorption de BM(a), Cr(b) des bios adsorbants PL brute, PL calciné, CA commercial..... | 59 |
| FigureIII.10 | Influence de la température sur bio sorption de BM(a), Cr(b) des bios adsorbants PL brute, PL calciné, CA commercial..... | 50 |
| FigureIII.11 | Modélisation de la cinétique du BM, Cr pour PL brute le cas de modèle pseudo ordre 2..... | 61 |
| FigureIII.12 | modélisation de la cinétique du BM, Cr pour PL calciné le cas de modèle pseudo ordre 2..... | 64 |
| FigureIII.13 | Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de BM sur PL brute, calciné, CA commercial..... | 67 |
| | | 68 |
| FigureIII.14 | Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de K ₂ CrO ₇ sur PL brute, calciné..... | 68 |

LISTE DES TABLEAUX

| N° | <i>Tableau</i> | page |
|---------------|---|------|
| | | 03 |
| Tableau I.1 | caractéristiques des principaux adsorbants industriels..... | |
| TableauII.1 | Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de la coloration des textiles..... | 14 |
| TableauII.2 | Estimation de degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.. | 17 |
| Tableau II.3 | Rapport de flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds... | 20 |
| Tableau II.4 | Métaux et utilisation..... | 21 |
| Tableau II.5 | Teneurs naturel de quelque élément traces dans les sols et apports anthropiques..... | 23 |
| Tableau II.6 | Principaux éffetes des métaux lourds..... | 28 |
| Tableau II.7 | Concentration en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité de l'eau potable..... | 29 |
| Tableau II.8 | Normes des métaux lourds..... | 30 |
| Tableau III.1 | Caractéristique physico chimique de bleu de méthylène..... | 38 |
| Tableau III.2 | Condition opératoire pour le temps du contact..... | 39 |
| Tableau III.3 | Condition opératoire pour l'effet de la masse..... | 40 |
| Tableau III.4 | Condition opératoire pour l'effet de Ph..... | 40 |
| Tableau III.5 | Condition opératoire pour l'effet de la taille des particules..... | 41 |
| Tableau III.6 | Condition opératoire pour l'effet de la concentration initial de la solution.... | 42 |
| Tableau III.7 | Condition opératoire pour l'effet de la vitesse d'agitation..... | 42 |
| Tableau III.8 | Condition opératoire pour l'effet de la température..... | 43 |
| Tableau III.9 | Divers propriétés physiques du chrome..... | 44 |
| TableauIII.10 | condition opératoire utilisé pour l'effet du temps du contact..... | 46 |
| TableauIII.11 | condition opératoire utilisé pour l'effet de la masse d'adsorbant..... | 46 |
| TableauIII.12 | condition opératoire utilisé pour l'effet de Ph. | 47 |
| TableauIII.13 | Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale..... | 47 |
| TableauIII.14 | Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la vitesse d'agitation..... | 48 |
| TableauIII.15 | Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la température..... | 48 |
| Tableau IV-1 | Les valeurs des points isoélectriques..... | 50 |
| Tableau IV-2 | les bandes d'absorption des différents bios adsorbant..... | 51 |
| Tableau IV-3 | Le temps et la quantité adsorbée à l'équilibre, et le rendement des polluants. | 56 |
| Tableau IV-4 | Les valeurs de rendement de la température du (a) BM ; (b) BC sur les charbons..... | 59 |
| Tableau IV-5 | Résultat de modèle pseudo second ordre linéaire de la cinétique de bio sorption..... | 67 |
| Tableau IV-6 | Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour la bio adsorption de BM et Cr (+6)..... | 67 |

INTRODUCTION GENERAL

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine.

Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des déchets des industries chimiques déversés dans la nature.

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t /an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, mutagène et difficilement biodégradables.

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques.

La performance et l'efficacité de l'adsorption, dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Les bio-adsorbants apparaissent porteurs de solutions quant au choix d'adsorbants abondants, de faible cout et régénérables.

L'étude proposée porte sur la préparation des charbons actifs à partir de la plante Romarins Officialis afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

INTRODUCTION GENERAL

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur l'adsorption.

Le deuxième chapitre donne des généralités sur la plante étudiée comme bio adsorbant Romarins Officialis.

Le troisième chapitre comporte quelques généralités sur les colorants, les métaux lourds, leur classification, leur utilisation et leur toxicité.

Le chapitre IV décrit l'ensemble des modes opératoires suivis lors de cette étude.

Le cinquième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

Et enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.1.Introduction

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

I.2.Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [1]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

I.3.Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité... Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée $C (> 10 \text{ g.Nm}^{-3})$ de polluant n'aura aucun effet. [2]

I.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

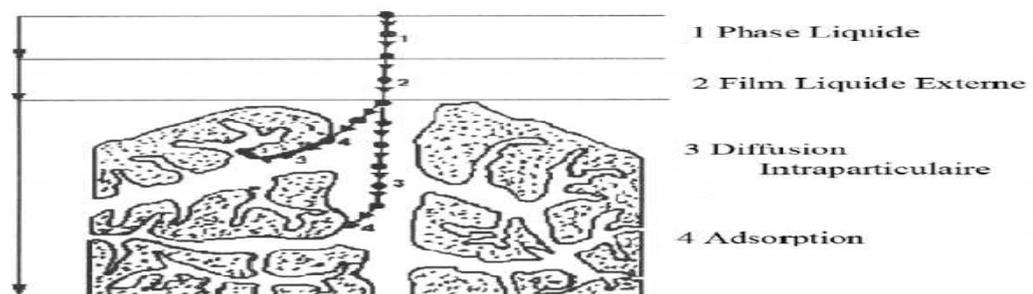


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [63].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [62] :

- 1)- Diffusion de l'adsorbant 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),

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

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.

I.5.Type d'adsorption [3]

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.5.1.Physisorption [4]

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.

I.5.2.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 ;

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- 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.

Tableau I-1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels[5].

| Adsorbant | Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) | Taille des pores (nm) | Porosité interne |
|---------------------|--|--------------------------|------------------|
| Charbon actif | 400 à 2000 | 1.0 à 4.0 | 0.4 à 0.8 |
| Zéolithes | 500 à 800 | 0.3 à 0.8 | 0.3 à 0.4 |
| Gels de silice | 600 à 800 | 2.0 à 5.0 | 0.4 à 0.5 |
| Alumines actives | 200 à 400 | 1.0 à 6.0 | 0.3 à 0.6 |

I.6.Application

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides ; La chromatographie gazeuse.

I.7. Équilibre d'adsorption sur un solide

I.7.1. Cinétique d'adsorption

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

La figure II.2 schématise ces étapes :

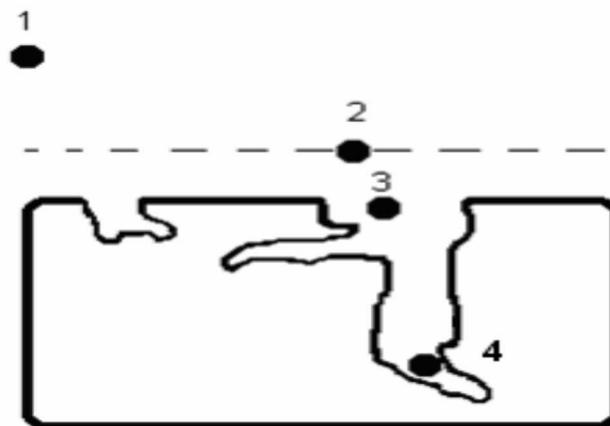


Figure I.2: Etapes du processus d'adsorption.

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

I.7.2. Les modèles cinétiques d'adsorption

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

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

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

- Modèle de la cinétique du deuxième ordre.

I.7.2.1. 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 :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.1)$$

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 (I.1) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (I.2)$$

I.7.2.2. 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'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.3)$$

Où :

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

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

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre;

L'intégration de l'équation (I.3) donne :

$$\frac{q}{q_t} = \frac{1}{K_2} q_e^2 + \frac{q}{q_t} \quad (I.4)$$

I.7.3. Isotherme d'adsorption

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.7.3.1. Types d'adsorption

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

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par *Brunauer, Emmet et Teller* en 1938 (d'où le nom de classification *BET*) [7].

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

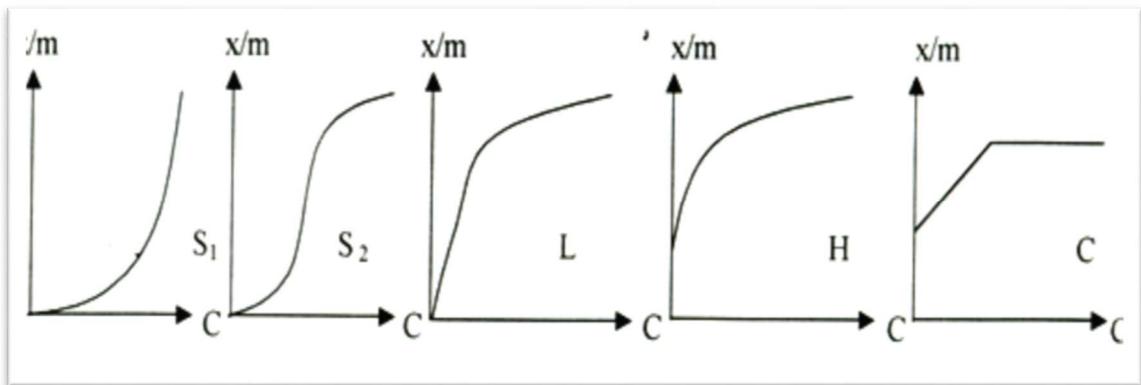


Figure I-3 Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.

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

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

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

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

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.7.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.7.4.1. Modèle de Langmuir

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

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

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

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Avec :}$$

b : Constante d'équilibre [L/mg].

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

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

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

Si on trace $(\frac{1}{q})$ en fonction de $(\frac{1}{C_e})$ on trouve une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(q_m \cdot b)$ [8].

I.7.4.2. Modèle de Freundlich

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

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

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

Avec:

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

K_F : constante de Freundlich.

N : intensité d'adsorption.

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

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

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

Le modèle de *Freundlich* n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé [9].

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

Chapitre II : colorants et métaux lourds

II 1.les colorants

II.1.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation autochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense[28].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

II.1.2. Classification des colorants

Les colorants présentent diverses structures considérables et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leurs solubilités[29].

A. Classification chimique

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

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

B. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les autochromes. Dans le tableau I.1 nous présentons les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile

Tableau II.1 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile[30].

| Classe de colorant | Description |
|--------------------|--|
| Acides | Composés anioniques, hydrosolubles |
| Basiques | Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux |
| Directs | Composés hydrosolubles et anioniques ; peuvent être appliqués directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre) |
| Dispersé | non hydrosolubles |
| Réactifs | Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de Colorant |
| Soufrés | Composés organiques contenant du soufre |
| De Cuve | Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe Chimiquement. |

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

II.1.3. Aspect toxicologique

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

II.1.3.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés[28]. En effet, des chercheurs[32], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane[31].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observées avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chéilite de rouge)[32]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie[48]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands[33].

D'autres recherches[48], ont signalées que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de hépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acéto-arsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer[48]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années[48].

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

II.1.3.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Il est impossible de donner un résumé complet des risques d'impact sur l'environnement que représentent les colorants en raison de la grande quantité de substance différente et du fait que ces impacts ne sont pas parfaitement connus dans toutes leurs ampleurs. Il convient cependant de citer ce qui suit :

a. Toxicité sur les plantes aquatiques

Le plus grand problème environnemental que présentent les agents colorants est leur capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et affectant la chaîne alimentaire.

b. Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante pour l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/L, concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restantes se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane[34].

II.1.4. Procédés de traitement des colorants

D'après les données fournies par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et publiées par le CAR/PP[35], la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne est de 40,12 tonnes de pigments et de colorants. 30% des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalise le rejet sans épuration préalable.

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau III.2). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

Tableau II.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [36].

| Classe de colorant | Fibre utilisée | Degré de fixation (%) | Pertes dans l'effluent (%) |
|--------------------|----------------|-----------------------|----------------------------|
| Acide | Polyamide | 80 – 95 | 5 – 20 |
| Basique | Acrylique | 95 – 100 | 0 – 5 |
| De cuve | Cellulose | 80 – 95 | 5 – 20 |
| Direct | Cellulose | 70 – 95 | 5 – 30 |
| Dispersé | Synthétique | 90 – 100 | 0 – 10 |
| Réactif | Cellulose | 50 – 90 | 10 – 50 |
| Soufré | Cellulose | 60 – 90 | 10 – 40 |
| Métallifère | Laine | 90 – 98 | 2 – 10 |

- a. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [37, 38] se divisent en trois types :

1. Les procédés biologiques :

- ✓ Traitement aérobie.
- ✓ Traitement anaérobie.

2. Les procédés chimiques :

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl , H_2O_2),
- ✓ Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).
- ✓ Méthode complexométrique.
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

3. Les procédés physicochimiques :

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

- ✓ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- ✓ Osmose inverse, filtration.
- ✓ Incinération.
- ✓ Adsorption.

II.2. Les métaux lourds

II.2.1. Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants

[39]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [40]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont

Pas biodégradables dans l'environnement [41].

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les

Organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [42].

II.2.2. Définition

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [43]. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes.

Dans le cadre de chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible concentration.

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [44].

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés Métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits Fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (Anthropogène) et la part naturelle (géogène) [45].

II.2.3. Les sources des métaux lourds

II.2.3.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des Continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [46].

Le (tableau.1) montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

Tableau III.3 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds [47]

| Elements | Flux lié à l'homme /flux naturel (%) |
|----------|--------------------------------------|
| Cadmium | 1,897 |
| Mercure | 27,500 |

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

| | |
|---------|--------|
| Chrome | 1,610 |
| Arsenic | 2,786 |
| Plomb | 34,583 |

II.2.3.2. Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [48]. La source

Anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières

Industrielles, fours à ciment....)

- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles

II.2.3.3. Utilisations des Métaux

Tableau III.4 métaux et Utilisation

| Utilisation | Métaux |
|---|--|
| Batteries et autres appareils électriques | Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni, |
| Pigments et peintures | Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe |
| Alliages et soudures | Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu |
| Biocides (pesticides, herbicides) | As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn |

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

| | |
|-----------------------------------|--|
| Agents de catalyse | Ni, Hg, Pb, Cu, Sn |
| Verre | As, Sn, Mn |
| Engrais | Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn |
| Matières plastiques | Cd, Sn, Pb |
| Produits dentaires et cosmétiques | Sn, Hg |
| Textiles | Cr, Fe, Al |
| Raffineries | Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn |

II.3. Répartition des métaux lourds dans l'environnement

II.3.1. Contamination des sols

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de Contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration

Naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol.

La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol

[49]. Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique ,ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques ,fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, Transports, etc.

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

II.3.2. Le processus de transfert [50]

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous.

II.3.3. Répartition des métaux lourds dans les sols [51]

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ». La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal.

- si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
- s'il est insoluble, il va rester dans le sol.

La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol.

- Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent

Alors un risque pour la santé.

- Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être relargués quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol).

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

Tableau.II.5 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) [52]

| | Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols | | Apports anthropiques |
|--------------|---|--|----------------------------------|
| | Concentration moyennes dans la croûte terrestre | Valeurs extrême relevées dans les roches | Natures des apports anthropiques |
| Cadmium (cd) | 0,2 | 46 | 2-4-5 |
| Cobalt (Co) | 23 | 100-200 | 3-2 |
| Chrome (Cr) | 100-200 | 1500-300 | 1-2 |
| Cuivre (Cu) | 45-70 | 80-150 | 3-4-5 |
| Nickel(Ni) | 80 | 2000 | 3 |
| Plomb (Pb) | 13-16 | 30 | 1-2-3-4-5-6 |
| Zinc (Zn) | 70-132 | 120 | 3-4-5-6 |

➤ **Nature des apports anthropiques :**

- 1 : retombées atmosphériques
- 2 : épandages boues de station d'épuration
- 3 : activités industrielles
- 4 : activités urbaines et trafic routier
- 5 : activités agricoles
- 6 : activités minières

II.3.4 Contamination de l'air

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent Ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de Mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

Dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes [53]

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la Pression de vapeur saturante est élevée;
- soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

II.3.5. Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des Métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la Spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des Différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et Température) [54].

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus Biochimique, méthylation, dé méthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées des Réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques Sont effectués par des micro-organismes et par des algues. Les principales sources de Contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,
- La production agricole,
- Les polluants atmosphériques,
- Les anciennes décharges,

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

II.4. Impact toxicologique

II.4.1 Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques [55]. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

II.4.2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton [56]. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette "bioaccumulation" explique leur très forte toxicité.

II.4.3. Effets sur la santé

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau.4) [57].

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le Plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du Plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999 [58]. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue [59]. La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles. Il est également l'agent étiologique de la maladie qui se manifeste par des troubles osseux et l'augmentation du taux de phosphatase alcaline [60, 61]. L'exposition chronique à de faibles doses en cadmium provoque des dommages aux tubules rénaux, suivis de protéinurie, lésions pulmonaires, hypertension artérielle [62]. La transformation du mercure en un dérivé alkyle, le méthyl mercure, a été à l'origine de la catastrophe écologique de la baie de Minamata [63]. La contamination par le mercure peut causer des pharyngites, des Gastroentérites, des néphrites, des troubles de la circulation ou des dépôts au niveau des Neurones.

Tableau III.6 : Principaux effets des métaux lourds

| Les éléments | Les effets |
|--------------|--|
| Hg | Toxicité chronique et aigue |
| Ni | Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène |
| Pb | Toxique |
| Se | Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées |
| Zn | Toxique pour les végétaux à fortes teneurs |
| Cu | Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues a des niveaux modérés |
| Cr | Cancérigène sous forme Cr |

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

II.5. Normes et réglementation

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis Entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un Intérêt particulier [64]. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et L'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui Concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux.

Tableau II.7 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) [65]

| Eléments | Décret n°2001-1220 | Recommandation OMS |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| As | 10 µg/l | 10 µg/l |
| Cd | 5,0 µg/l | 3,0 µg/l |
| Cr | 50 µg/l | 50 µg/l (chrome total) |
| Hg | 1,0 µg/l (mercure total) | 1,0 µg/l (mercure total) |
| Ni | 20 µg/l | 20 µg/l |
| Pb | 10 µg/l | 10 µg/l |

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par L'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et

CHAPITRE II : COLORANT ET METAUX LOURDS

les formes Chimiques sous lesquels ils sont présent s dans les différents compartiments de L'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à Cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, et le cadmium tableaux [6].

Tableau II.8 : Normes des métaux lourds [66]

| Composé | Composé toxique | Rejet industriel |
|------------------|------------------------|---------------------------------|
| Mercure | 1µg/l | ----- |
| Argent | 10µg/l | |
| plomb | 50µg/l 0,5mg/l | Si rejet >5 g/j |
| Nickel | 50µg/l 0,5mg/l | Si rejet >5g/j |
| cuivre | 50µg/l 0,5mg/l | Si rejet >5g/j |
| zinc | 5mg/l 12mg/l | Si rejet >20g/j |
| Chrome | 50µg/ 0,5 mg 0,1 mg | Si rejet >5 g/j rejet >1 g/j |
| Arsenic 50 µg /l | 50µg/l | ----- |

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1. Introduction

Ce chapitre expose les procédures de préparation de l'adsorbant, la nature et les propriétés de l'adsorbant et les réactifs utilisés, les protocoles expérimentaux concernant les capacités d'adsorption de bio-sorbant naturel à base de la plante romarins en l'utilisant comme support adsorbant de polluant organique [BM] et métaux lourds [Cr]

La procédure expérimentale consiste à caractériser l'adsorbant employé et à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de ce matériau, tels que le pH (2-12), la température (20-60 °C), le temps de contact (0-240 min), la concentration initiale du colorant (10-500 mg /L), la masse initiale de l'adsorbant (0,001- mg./L), la taille de particule ($100 < \mu\text{m}$ à $800\mu\text{m}$), la dose [0,001 à 0,02g] et la vitesse d'agitation(100 -600tr/min.

III.2. Matériel

III.2.1. Petit matériel

- A. Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, spatule, flacons.
- B. Filtre à seringue ($\text{Ø} = 0.45\mu\text{m}$).
- C. Mortier.
- D. Barreau magnétique.
- E. Creuset en porcelaine.

III.2.2. Appareillage

- 1. Four (Nabertherm, Appendice).
- 2. Etuve (Kottermann 2712, Appendice).
- 3. Microscope électronique à balayage.
- 4. Spectromètre de fluorescence X.
- 5. Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR (JASCO 4200).
- 6. Balance de précision (Sertorius).
- 7. Spectrophotomètre UV-vis (Shimizu UV Sepetro photomètre, UV-1700, Appendice).

8. PH mètre (HANNA HI 2211, Appendice).
9. Plaque chauffante (IKA RH- KT/C).
10. Diffraction rayon x (Perkin Elmer).
11. Secoueur (Edmund Bühler GmbH, Appendice).
12. Tamiseuse (Resch AS 200, Appendice).

III.2.3. Produits utilisés

1. Romarins
2. Bleue de méthylène
3. Bichromate de potassium
4. Acide Chlorhydrique
5. Hydroxyde de sodium
6. Diphényle carbazide
7. Acide sulfurique
8. Ethanol

III .3. Méthodes

III.3.1. Préparation des matériaux

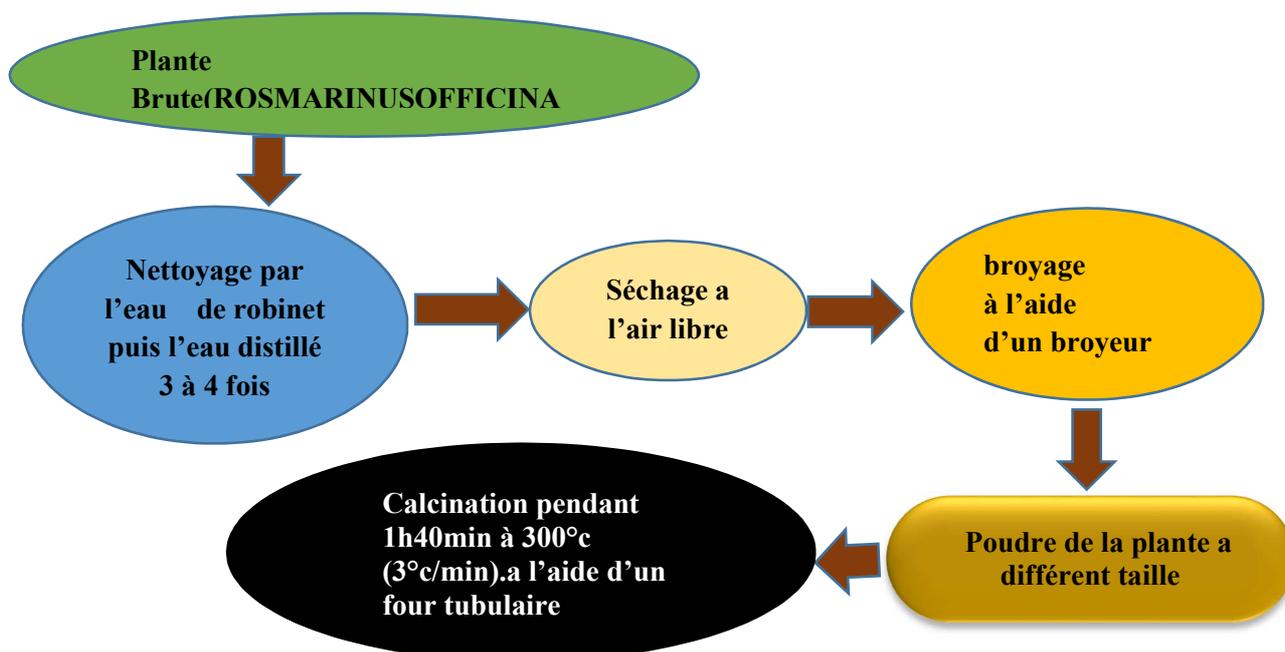




Figure III.1 préparation de matériau

1- on a pris une plante de Rosmarinus on la nettoyer à l'aide de l'eau de robinet puis distillé pour éliminer les impuretés.

2- afin de terminer le nettoyage on la dispose à l'air libre pour le séchage puis on la broyer à l'aide d'un broyeur(mixeur).

3- on introduire notre poudre dans un four tubulaire à une température de 300°C pendant 1h40min pour obtenir un charbon actif.

III.3.2. Méthode et technique de Caractérisation de l'adsorbant

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, désorption, échange ou autres. Les analyses caractéristiques utilisées dans notre étude sont les suivants :

III.3.2.1. Analyse Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption. La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de références [37]. L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes.

III.3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diffractogramme exprimant les pics en fonction de 2θ .

III.3.2.3. 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 [40]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH pzc est de placer 20 ml de notre solution fille de 20mg/l en flacons fermés. Nous ajustons le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH 1N ou HCl 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-pH= f(pHi) l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

III.3.2.4 Le taux humidité :

On a pesé la masse de notre adsorbant avant le séchage ($m_i=1g$) et après un séchage (MF) pendant un temps de 24 h à une température de 100 °c et on a appliqué la loi suivant :

$$T = ((M_i - MF) / M_i) * 100$$

III.4. Adsorption en réacteur discontinu

III.4.1 Protocoles expérimentaux d'adsorption

Dans cette partie nous avons étudié plusieurs paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption notamment : le temps de contact, le pH du milieu, la concentration du polluant et la masse d'adsorbant...etc.

III.4.2. Étude paramétrique :

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

- le temps de contact,
- le pH du milieu,
- la concentration initiale du colorant,
- la vitesse d'agitation,
- l'effet de la masse d'adsorbant,
- la température.

L'adsorption des colorants du BM Et de K_2CrO_4 sur les différents adsorbants étudiés (bruts, calcinés, a été effectuée en mode batch.

Pour chaque étude, les conditions du travail sont précisées, et les concentrations résiduelles en colorants « bleu de méthylène » et de K_2CrO_4 sont déterminées par le biais

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

des courbes d'étalonnage tracées au préalable. Le paramètre optimal est déduit par le tracé des graphes du rendement d'élimination en polluant en fonction du paramètre étudié.

III.4.2.1 Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact (le temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de Bleu de méthylène.

Le protocole expérimental de la cinétique d'adsorption consiste à introduire dans une série de tube à essai des mêmes masses de la poudre de romarins, 4mg auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution fille de bleue de méthylène et de K_2CrO_7 a des concentrations de $C = 20\text{mg/L}$ Et 10mg/l respectivement

L'ensemble des tubes est placés sous l'agitation, à une température ambiante, dans un secoueur à une vitesse de 450tours par minute (FigureIV.2).



Figure III.2 : Le Secoueur

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps pendant 24h. Après centrifugation puis filtration à l'aide de filtra seringue, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats de la cinétique obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant le rendement d'élimination en fonction de temps de contact et présentés dans la partie résultats et discussions.

Les rendements d'élimination du Bleu de méthylène et de K_2CrO_4 sur la poudre de romarins sont calculés directement à travers la relation suivante :

Le calcule de pourcentage d'élimination de polluant est calculé par :

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

La capacité d'adsorption est calculée par :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M}$$

Avec :

R : Rendement d'élimination du polluant (%) ;

Q : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

C₀ et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg/L) respectivement ;

V : Volume de la solution (L) ; M : masse de l'adsorbant (g).

III.4.2.2 -Influence de la masse d'adsorbant

Dans cette étude nous avons fixé la concentration initiale du bleu de méthylène et de K₂CrO₇ de 20 mg/l ET 10mg /L et les volumes à 20ml et de 25ml respectivement dans chaque flacons, les masses des adsorbants utilisés sont : 0,001g, 0,002g, 0,004g, 0,006g, et 0,01g ,0,016g ,0,02 g et pour le K₂CrO₇ nous avons utilisé des différente masse qui varie dans un intervalle de 0,005g ;0,01g , 0,015g , 0,02g , 0,025g , 0,03g ,0,04g, 0,05g du temps de contact bien précis , agité par secouer, la filtration et après l'UV le résultat obtenir par la courbe Q=f(m) **(41)**

III.4.2. 3 Influence du pH initial de la solution

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. C'est pour cela que nous avons examiné l'évolution de l'adsorption en fonction de pH.

Le pH initial des solutions pollué est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption **[41]**. 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'adsorbat,
- le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant **[42]**.

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM et de K₂CrO₇ 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 volume de 25ml de Cr et un temps de contact optimal, le pH est ajusté à la valeur souhaitée par ajout de quelques gouttes de HCl

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

ou de NaOH de concentration de 1M . Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe donnant le rendement en fonction de $Ph Q_{ad}=f(PH)$.

III.4.2.4 Effet de diamètre d'adsorbant

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de la poudre. Nous avons varié la taille de l'adsorbant (diamètre) comme suit : [<100 , $100-200$, $200-300$, $300-400$, $400-500$; $500-630$; $630-800\mu m$

III.4.2.5 -Influence de la concentration initiale de la solution

Dans la présente étude nous avons travaillé avec les concentrations suivantes : (10, 20, 30, 40, 50 mg/l) et qui sont préparées par dilution à partir de la solution mère de bleu de méthylène. Après nous avons préparé plusieurs dilution à partir de la solution mère des concentrations : (1, 2, 4, 6, 8 mg /l) de K_2CrO_7

III.4.2.6. Effet de la vitesse d'agitation

Dans ce paramètre nous avons varié la vitesse d'agitation [100 , 200 , 300 , 400 , 500 , 600 tr.min^{-1}]. Les résultats ont été donnés sous forme de courbe exprimant la quantité adsorbée et le rendement d'élimination en fonction de la vitesse d'agitation.

III.4.2.7. Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permettra d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant Un thermocouple, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 293 et 333 K). Le temps de contact est différent selon le tableau.

Partie 1 : BLEU DE Méthylène

III.4.3 Le choix de polluant

Le choix étudié répond aux critères suivants :

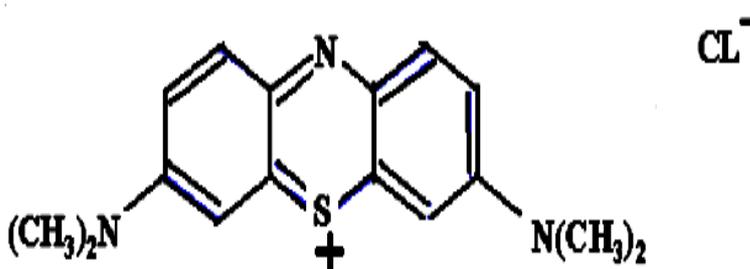
- *Solubilité élevée dans l'eau ;
- *Tension de vapeur faible ;
- *Analyse par spectrophotomètre UV/visible ;

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

*Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

III.4.4 Caractéristique physico chimique de bleu de méthylène :

Le tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

| Caractéristique du colorant | Bleu de méthylène |
|---------------------------------------|---|
| Formule chimique | $C_{16}H_{18}N_3SCl$ |
| Bande adsorption λ_{max} (nm) | 610 |
| Masse molaire (g/mole) | 319,86 |
| Type | Cationique |
| Symbole | BM |
| Structure |  |

III.4.4.1 Méthodes de dosage

Nous avons utilisé le spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance de nos échantillons. Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($L=1$ cm). La longueur d'onde de polluant (bleu de méthylène) est obtenue par balayage entre 400 et 700 nm.

III.4.4.2. Préparation de solution du polluant

La solution de colorant organique utilisé (Bleu de méthylène) est préparée à des concentrations différentes. La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 1g/L à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, des séries de solutions filles de concentrations variées Et par la suite, nous avons analysé

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

les échantillons par UV-vis à longueur d'onde appropriée pour établir la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de concentration de la solution.

III.4.4.3. Élaboration des courbes d'étalonnages :

La courbe d'étalonnage du polluant représentant l'absorbance en fonction de la concentration du polluant (le Bleu de méthylène : $\text{abs} = f(C)$, est représentée dans à partir de la solution mère on a fait des dilutions de déférent concentration et en On a mesuré l'absorbance

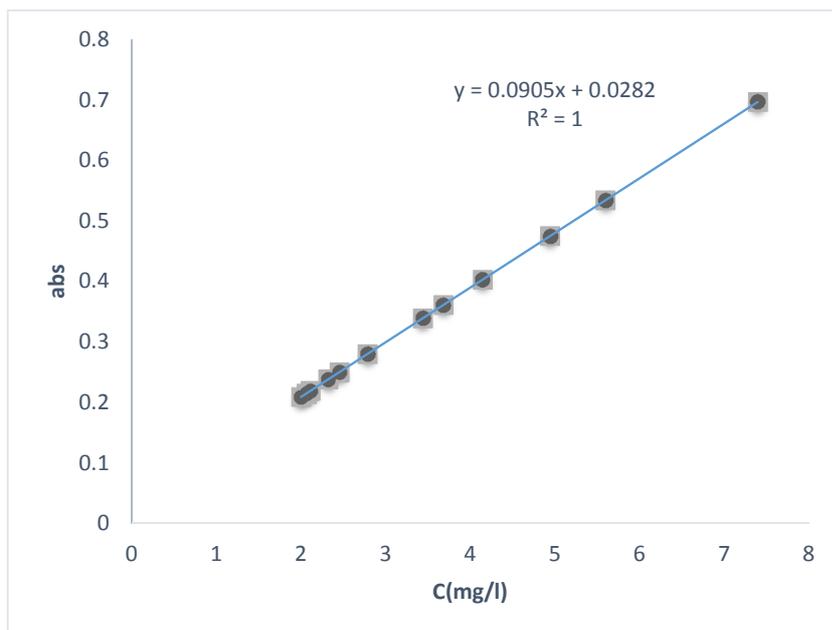


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de BM

III.4.5. LES CONDITION OPERATOIRES

III.4.5.1. Cinétiques d'adsorption

Tableau III .2 : l'effet du temps du contacte

| | |
|-----------------------|--------------|
| C ₀ (mg/l) | 20 |
| V (ml) | 20 |
| T (min) | (5-----1440) |
| M(g) | 0,04 |
| V (tr/min) | 450 |
| T (°c) | Ambiante |

Dans cette expérience on a prend plusieurs échantillons de 20ml de BM et on ajoute une masse d'adsorbant et on expose les échantillons sous l'agitation et on a prélevé les échantillons à chaque période bien précise. A fin de terminé l'agitation on a filtré ces derniers et analyser par UV.

III.4.5.2 –l'effet de la masse d'adsorbant

Tableau III. 3. l'effet de la masse

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|-------------------------|-------|---------|---------------|
| C ₀ (mg/L) | 20 | 20 | 20 |
| V (mL) | 20 | 20 | 20 |
| V(tr/min) | 450 | 450 | 450 |
| Temps d'agitation (min) | 120 | 60 | 240 |

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact optimal on a varié la masse d'adsorbant et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance.

III.4.5.3 l effet du pH initial

Tableau III.4 : l'effet de pH.

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|------------------------------|-------|---------|---------------|
| C ₀ (mg/L) | 20 | 20 | 20 |
| V (mL) | 20 | 20 | 20 |
| Temps agitation (min) | 120 | 60 | 240 |
| Masse optimal (mg) | 0.02 | 0.006 | 0.02 |
| Vitesse d'agitation (tr/min) | 450 | 450 | 450 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et on a varié le pH de la solution polluée et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance.

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

III.4.5.4 Effet de diamètre de l'adsorbant

Tableau III.5 : l'effet de la taille des particules.

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|-----------------------|---------------|----------------|----------------|
| C ₀ (mg/L) | 20 | 20 | 20 |
| V (mL) | 20 | 20 | 20 |
| Diamètre (μm) | <100 a _800μm | <100----800 μm | <100----800 μm |
| Temps agitation (min) | 120 | 60 | 240 |
| Vitesse d'agitation | 450 | 450 | 450 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et on a varié le diamètre des particules a un pH libre et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminé la filtration on a mesuré l'absorbance.

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

III .4.5.5 -Influence de la concentration initiale de la solution

Tableau III.6 : l'effet de la concentration initiale

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|----------------------------|-----------|-----------|---------------|
| C_0 (mg/L) | [10 -500] | [10 -500] | [10 -500] |
| V (ml) | 20 | 20 | 20 |
| Temps agitation (min) | 120 | 60 | 240 |
| Masse optimale (mg) | 40 | 20 | 20 |
| Diamètre (μm) | <100 | <100 | <100 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et le diamètre optimal on a varié la concentration de la solution polluée à un pH libre et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance.

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

III.4.5.6. Effet de la vitesse d'agitation

Tableau III.7 : l'effet de la vitesse d'agitation.

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|-----------------------------|-----------|----------|---------------|
| C ₀ (mg/L) | 20 | 20 | 20 |
| V (mL) | 20 | 20 | 20 |
| Vitesse dagitation (tr/min) | 100 a 600 | 100a 600 | 100 a 600 |
| Temps agitation (min) | 120 | 60 | 240 |
| Masse optimal (mg) | 40 | 20 | 20 |
| Diamètre optimal (µm) | <100 | <100 | <100 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et le diamètre optimal on a varié la vitesse d'agitation et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminé la filtration on a mesuré l'absorbance.

III.4.5.7. Effet de la température

Tableau III.8 : l'effet de la température.

| | |
|------------------------------|-------------|
| C ₀ (mg/L) | 20 |
| V (mL) | 20 |
| Température (K) | [293 à 333] |
| Temps d'agitation (min) | 120 |
| PH | 2 |
| Vitesse d'agitation (Tr/min) | 500 |
| Diamètre (µm) | <100 |
| Masse optimal (mg) | 20 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et le diamètre optimal on a varié la température de la solution polluée à un pH libre et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance.

PARTIE 2 : le chrome

III.4.6 .Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.s.a., il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis (Alloway, 1995).

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau III-9.

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Tableau III-9 Divers propriétés physiques du chrome.

| Etat ordinaire | Solide |
|--------------------------------|--|
| Rayon de covalence | 1,39 ± 0,05 Å |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ⁵ 4s ¹ |
| Électrons par niveau d'énergie | 2, 8, 13, 1 |
| Oxyde | |
| Point de fusion | 1 875 °C |
| Point d'ébullition | 2 671 °C |
| Énergie de fusion | 16,9 kJ mol ⁻¹ |
| Énergie de vaporisation | 344,3 kJ mol ⁻¹ |
| Volume molaire | 7,23×10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹ |
| Pression de vapeur | 990 Pa à 1 856,85 °C |

III-4.6.1. Les procédés d'élimination du chrome

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano filtration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-remédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

III.4.6.2. Préparations des solutions

A) Préparation de la solution polluante :

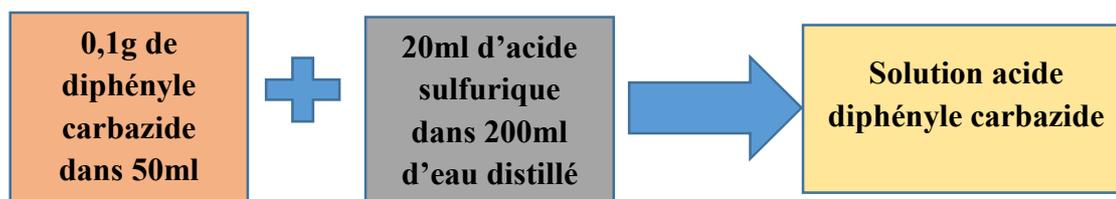
La solution de Composante K₂CrO₄ est préparée à des concentrations différentes. La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration égale à 10mg/L à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, des séries de solutions filles de concentrations variées. Et par la suite, afin de doser notre échantillon par une solution acide diphényle carbazide nous avons analysé les échantillons par UV-vis à longueur d'onde appropriée pour établir la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution.

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

B) Préparation de la solution acide diphényle carbazide :

On a pris une masse de diphényle carbazide de 0,1 g dans 50 ml d'alcool éthylique (éthanol)

En met 20ml d'acide sulfurique dans 200ml d'eau distillé.



III.4.6.3.Élaboration des courbes d'étalonnages :

La courbe d'étalonnage du polluant représentant l'absorbance en fonction de la concentration du polluant (bichromate de potassium : $\text{abs} = f(C)$), à partir de la solution mère on a fait des dilutions de différentes concentrations et on a mesuré l'absorbance.

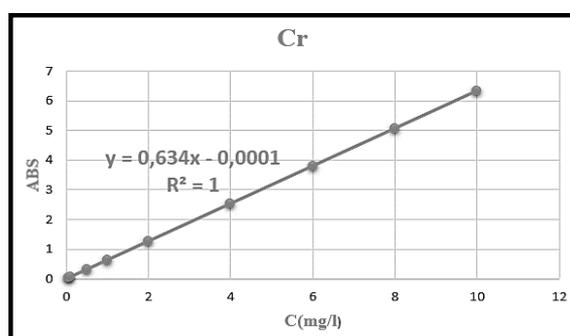


Figure III : courbe d'étalonnage de chrome

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

III.4.6.4. Cinétique d'adsorption

Tableau III 10 : l'effet du temps du contacte

| | |
|------------|------------------------------------|
| C0 mg/l | 10 |
| V (ml) | 25+2,5ml acide diphényle carbazide |
| t (min) | (5 jusqu'a 1440) |
| V (tr/min) | 450 |
| M (g) | 0,025 |
| T (°C) | Ambiante |

Dans cette expérience on a prend plusieurs échantillons de 20ml de BM et on ajoute une masse d'adsorbant et on expose les échantillons sous l'agitation et on prélevé les échantillons à chaque période bien précise. a fin de terminé l'agitation on a filtré ces derniers et analyser par UV.

III.4.6.5. l'effet de la masse d adsorbant

Tableau III.11 : l'effet de la masse d'adsorbant

| | Brute | calciné | Charbon actif |
|-------------|--------------|-------------------|----------------------|
| C0 (mg/l) | 10 | 10 | 10 |
| V (ml) | 25(+2,5 ADC) | 25(+2,5ml ADC) | 25(+2,5 ml ADC) |
| V (tr/ min) | 450 | 450 | 450 |
| M (g) | 0,005---0,05 | 0,005-----0.05 | 0,005-----0.05 |
| T(min) | 120 | 60 | 60 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact optimal on a varié la masse d'adsorbant et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminé la filtration

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

on a mesuré l'absorbance.

III.4.6.6. l'effet de PH initial de la solution pollué

Tableau III .12: l'effet PH initial de la solution pollué

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|---------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| C0 (mg/ l) | 10 | 10 | 10 |
| V (ml) | 25(+2,5ml ADC) | 25(+2,5ml ADC) | 25(+2,5ml ADC) |
| V (tr/min) | 450 | 450 | 450 |
| Mg optima | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| T min optimal | 120 | 60 | 60 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et on a varié le pH de la solution pollué et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance

III.4.6.7. Influence de la concentration initiale de la solution polluante

Tableau III.13 : l'effet de la concentration Initiale

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|-------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| C0(mg/l) | 1-2-4-6-8 | 1-2-4-6-8 | 1-2-4-6-8 |
| V (ml) | 25(+2,(ml ADC) | 25(+2,5ml ADC) | 25(+2,5ml ADC) |
| V(tr/ min) | 450 | 450 | 450 |
| M (g) | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| T (min) | 120 | 60 | 60 |

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et le diamètre optimal on a varié la concentration de la solution polluée à un pH libre et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance

III.4.6.8. Effet de la vitesse d'agitation

Tableau III.14 : l'effet de la vitesse d'agitation.

| | Brute | calciné | Charbon actif |
|-----------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| C0 (mg/l) | 10 | 10 | 10 |
| V (ml) | 25(+2,5ml ADC) | 25(+2,5ml ADC) | 25(+2,5ml ADC) |
| M(g) optimal | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| V (tr/min) | 100-----600 | 100-----600 | 100-----600 |
| T (min) optimal | 120 | 60 | 60 |

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et le diamètre optimal on a varié la vitesse d'agitation et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance.

III.4.6.9. Effet de la température

Tableau III.15 : l'effet de la température.

| | Brute | calciné | Charbon actif |
|------------|---------------|----------------|----------------------|
| C0 (mg/l) | 10 | 10 | 10 |
| V (tr/min) | 400 | 300 | 300 |
| M (g) | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| T (°c) | 20-30-4-50-60 | 20-30-40-50-60 | 20-30-40-50-60 |
| T(min) | 120 | 60 | 60 |

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Dans cette expérience on a déjà fixé le temps du contact et la masse d'adsorbant et le diamètre optimal on a varié la température de la solution polluée à un pH libre et fait l'agitation suivi par la filtration ; afin de terminer la filtration on a mesuré l'absorbance.

Chapitre IV : Résultat et discussion

IV.1. Résultats de l'élimination du colorant

IV.1.1. Caractérisation physicochimique des bios adsorbants

Les supports bios adsorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc} , Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Diffractomètre Rayons X (DRX).

IV.1.1.1. 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 bios adsorbants est nulle [56]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1

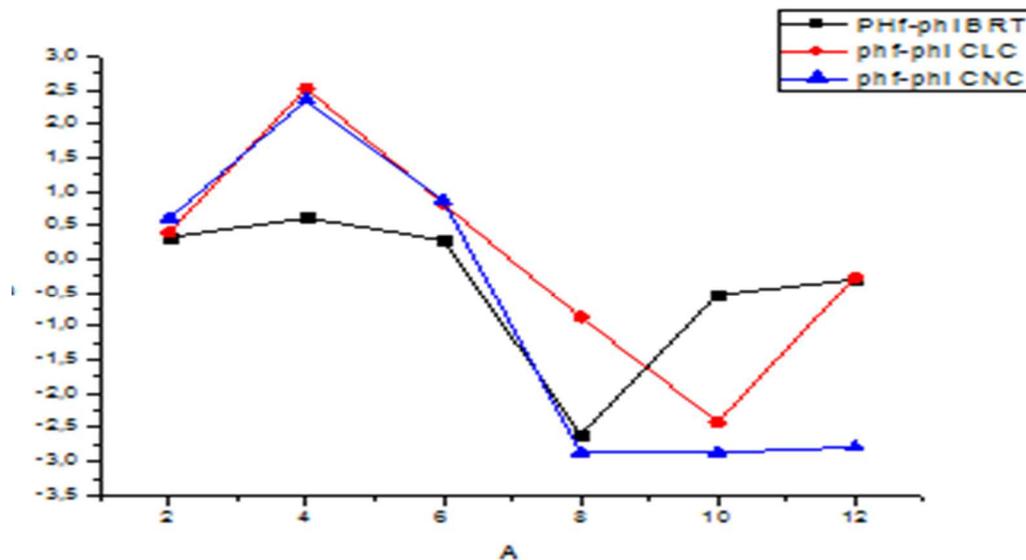


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) des bios adsorbants

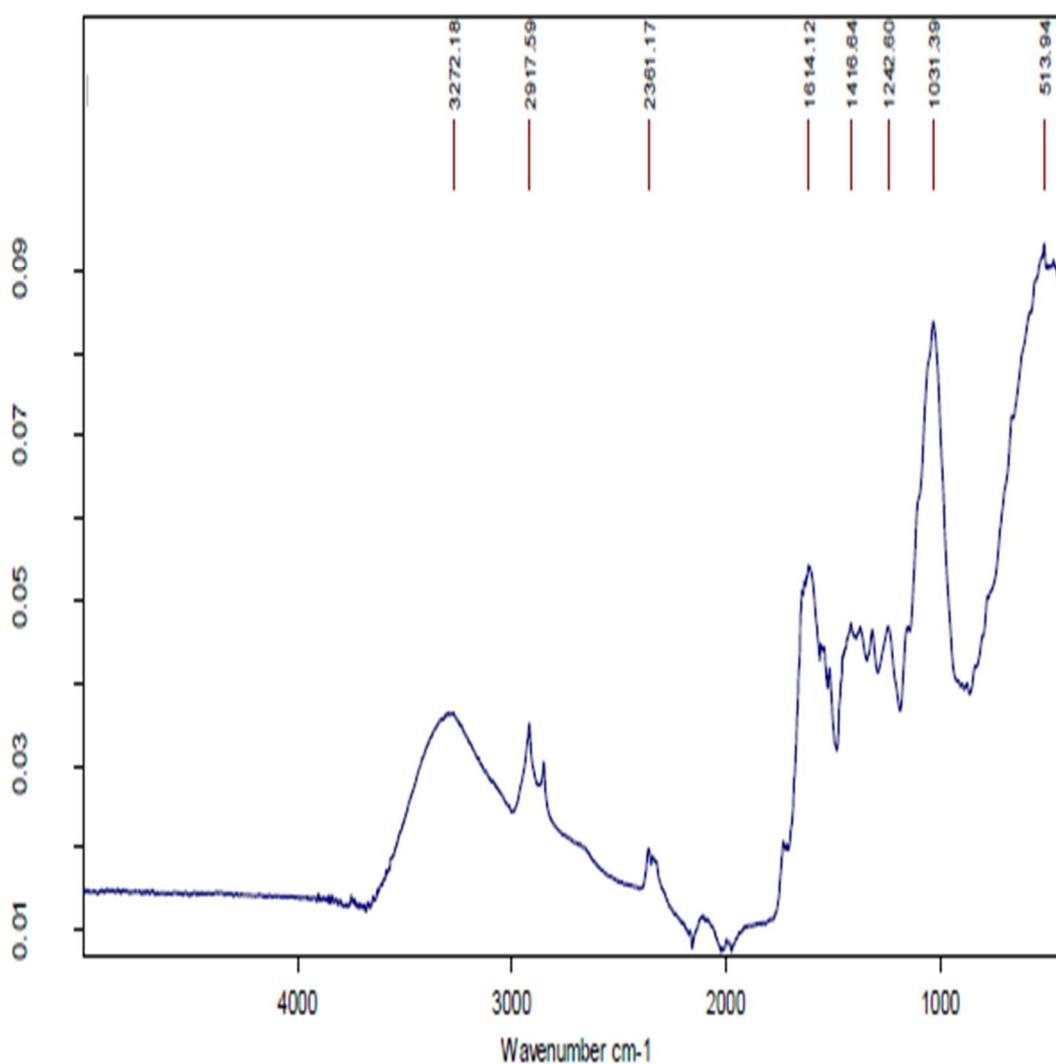
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

A partir des graphes les points de charge nulle pH_{pzc} pour les trois bios adsorbants sont résumé dans le tableau V.1 :

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.-1
Les valeurs des points isoélectriques.

| | Brute | Calciné | Charbon actif |
|------------|-------|---------|---------------|
| pH_{pzc} | 6,2 | 7 | 6,5 |

V.1.1.2. Analyse fonctionnelle par (FTIR)



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

Figure IV-2 Spectre FTIR de bio adsorbant plante brute.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

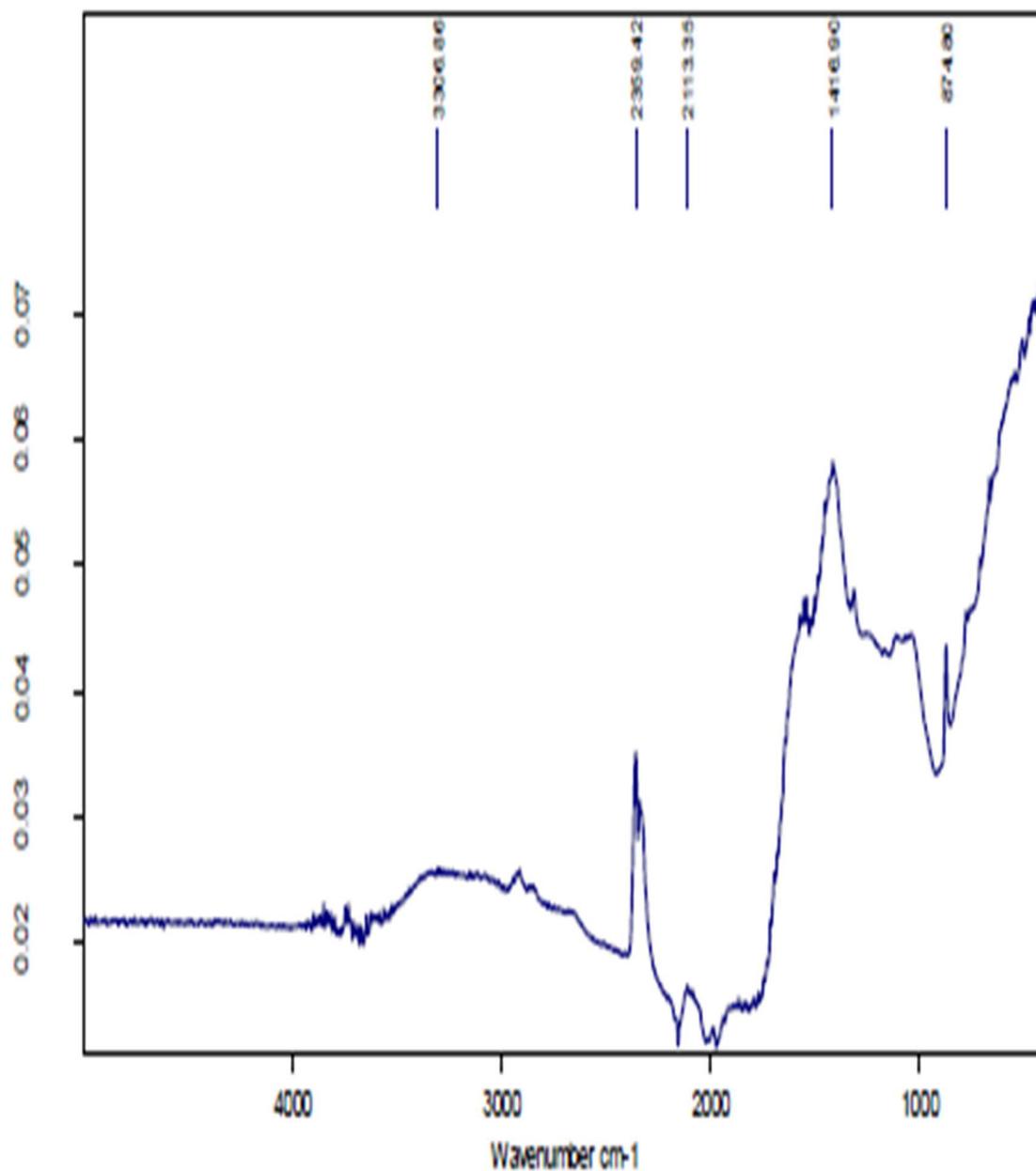


Figure IV-3 Spectre FTIR de bio adsorbant plante Calciné

Tableau IV-2 les bandes d'absorption des différents bios adsorbant.

| <i>Types d'adsorbants</i> | <i>Groupement</i> | <i>Liaison</i> | <i>Nombre d'onde (cm-1)</i> |
|---------------------------|-------------------|----------------|-----------------------------|
| | | | |

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

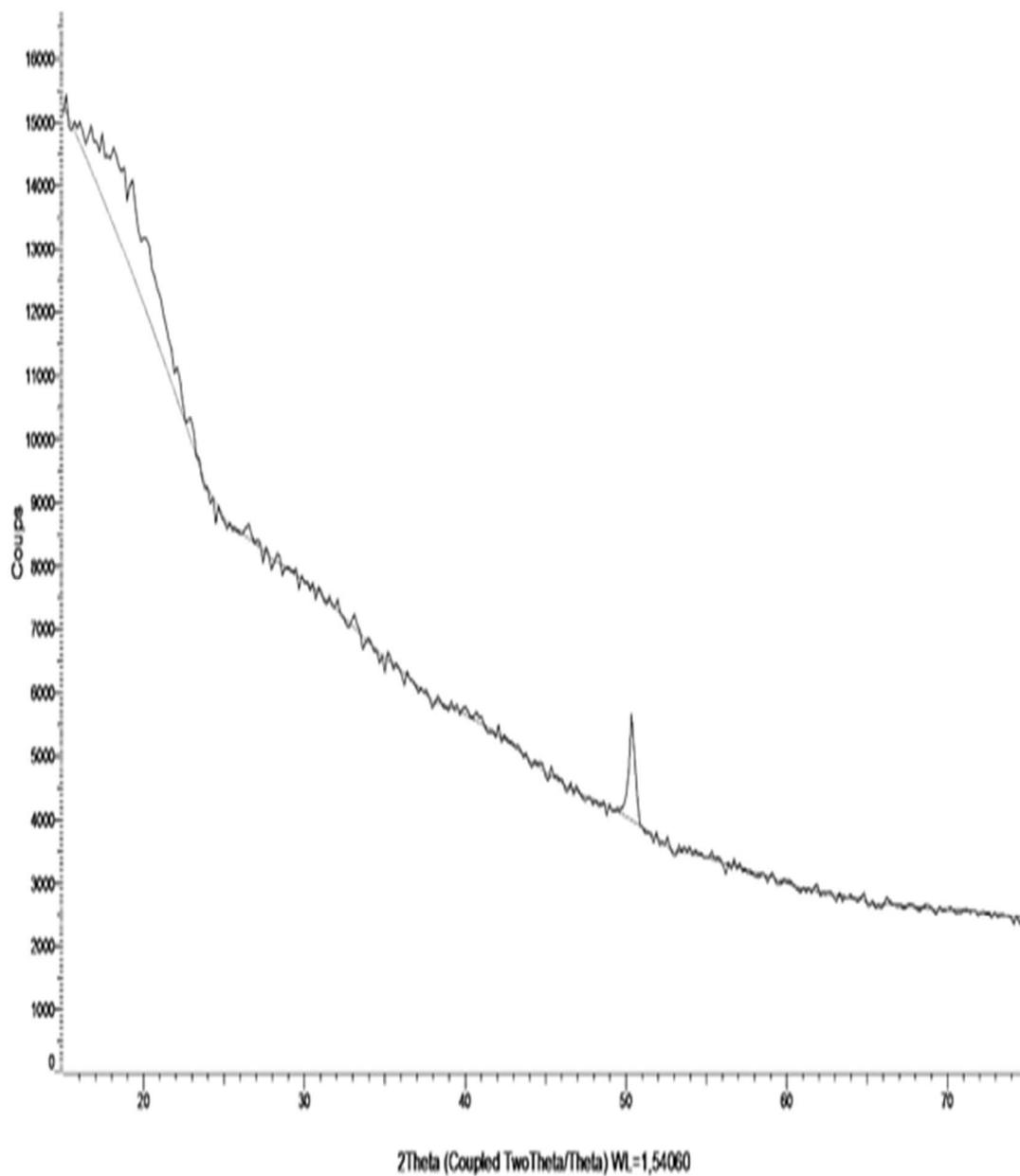
| | | | |
|----------|-----------------------------|---------|-------------|
| PL Brute | Aromatiques | C = C | 1559 - 1842 |
| | CH ₂ – (alcanes) | HC = CH | 3500 - 3000 |
| | Éthers | C – H | 2925 – 2858 |
| | | C-O-C | 1020 – 1300 |
| Plt | Acide carboxylique | O – H | 1350-1450 |
| Calciné | Alcynes | C – C | 2140-2100 |

Pour le type de bio adsorbant (Pl Brute), le tableau confirme l'existence des fonctions comprenant les cycles aromatiques. Ceci est confirmé par les résultats obtenus par d'autres auteurs (puisque le charbon contient ces derniers).

IV.1.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X des matériaux bruts et des différents charbons actifs obtenus sont représentés sur la Figure suivante :

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION



(A)

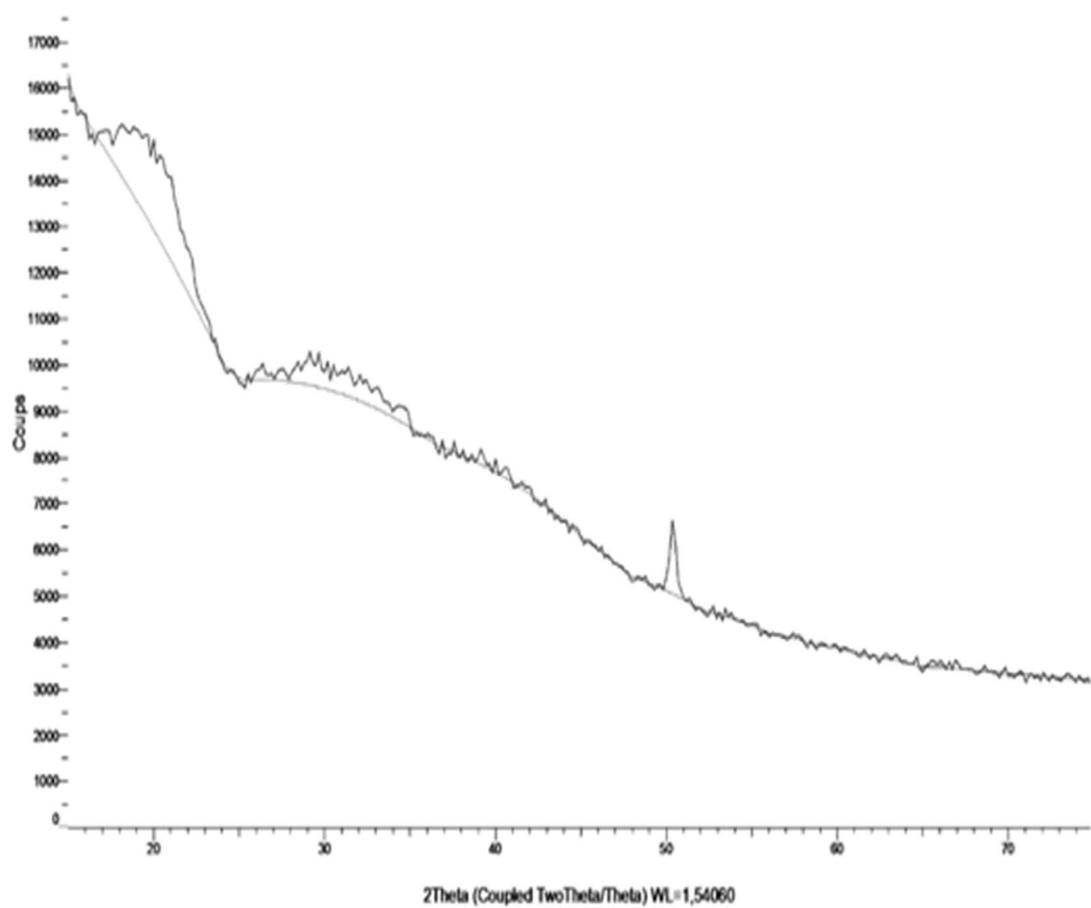


Figure IV-4 Diffractomètre Rayons X(DRX) des bios adsorbants PL brute (A), PL calciné(B).

(B)

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

La figure V.4 montre la structure de nos échantillons. La structure est cristalline pour tous Les échantillons (PL Brute, PL calcinée) à 50,1°,

On peut dire que la structure de nos échantillons est amorphe faible cristallisée. **V.1.1.4**

Le taux humidité :

$$T = ((m_i - m_f) / m_i) * 100 \quad \text{AN} \quad T = ((1 - 0,920) / 1) * 100$$

$$T = 8\%$$

IV.2. Application de la bio adsorption

IV.2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du polluant représentant l'absorbance en fonction de la concentration du polluant (le Bleu de méthylène et le Cr (+6)) : $\text{abs} = f(C)$, est représentée dans la figure V.5

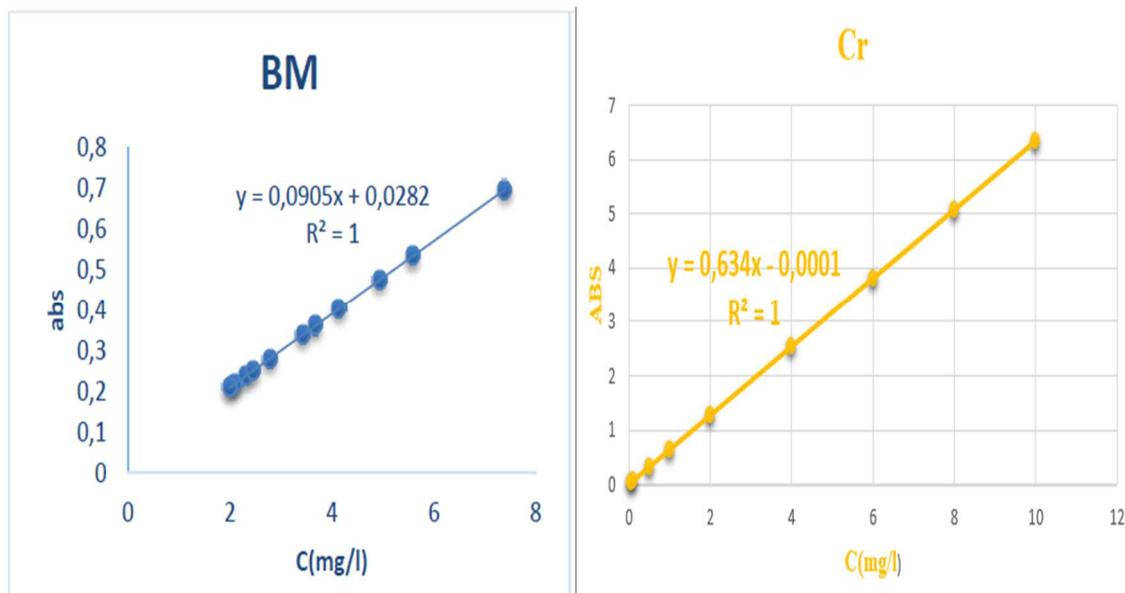


Figure IV.5. courbe d'étalonnage de BM, Cr (+6)

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

IV.2.2. Étude de l'influence de certains paramètres

IV.2.2.1. Effet du temps d'agitation (étude cinétique)

L'étude de l'évolution de la concentration du colorant dans la phase aqueuse en fonction du temps s'impose afin de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation, se traduisant par une concentration en polluants constant dans le temps.

Dans le cadre de cette étude, les courbes cinétiques sont présentées sous forme de capacité de rétention de bio adsorption en fonction du temps $Q_t = f(t)$.

Dans le but de tester la capacité de rétention de notre support préparé au laboratoire vis-à-vis aux polluants organiques, on a choisis les colorants (BM), et le métal lourd (Cr) comme polluant model. Pour comparer entre les différents adsorbants, la figure V.6 montre les résultats de l'étude cinétique de bio adsorption du BM et Cr (+6) sur les échantillons Brutes, Calcines. Charbon actif commercial.

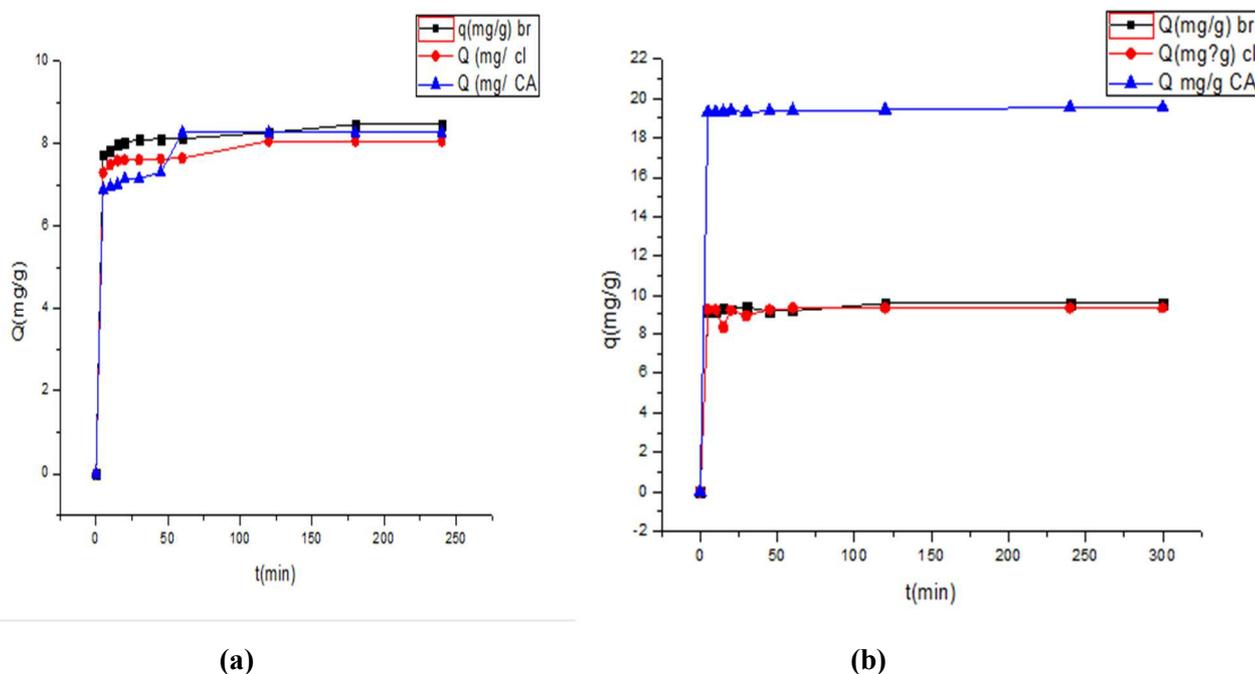


Figure IV-6 Influence du temps de contact sur la bio adsorption du (a) BM ; (b) Cr sur les Charbons actifs (PL brute, calciné, charbon actif commercial)

Les courbes montrent que la capacité de rétention s'amointri au fur et à mesure qu'on avance dans le temps donc on arrive à la saturation de bio adsorbant.

L'examen des courbes montre clairement que la quantité adsorbée sur les différents types d'adsorbant utilisés augmentent rapidement croit exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbat.

Les valeurs du temps et la quantité adsorbée à l'équilibre, et le rendement d'adsorption du BM et Cr sur les différents bios adsorbants sont représentées dans le tableau V.3

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

Tableau IV-3 Le temps et la quantité adsorbée à l'équilibre, et le rendement des polluants.

| Polluants | Bleu de Méthylène | | | bichromate de potassium (Cr+6) | | |
|---------------|-------------------|------------|-------|--------------------------------|------------|-------|
| | teq (min) | Qeq (mg/g) | R % | teq (min) | Qeq (mg/g) | R % |
| Brute | 120 | 9,6 | 95,60 | 60 | 8,47 | 84,7 |
| Calciné | 60 | 9,36 | 93,6 | 120 | 8,067 | 80,67 |
| CA commercial | 240 | 19,55 | 97,75 | 60 | 8,27 | 82,7 |

Le rendement d'élimination de BM avec CA commercial est le plus élevé par rapport ou autres échantillons avec $R\% = 97,55$.

Le rendement d'élimination de Cr (+6) avec la plante brute est le plus élevé avec $R\% = 84,7$.

IV.2.1.2. Effet du PH

L'élimination des nos polluants par phénomène de bio adsorption est reportée dans la littérature comme dépendant du pH, vu que ce dernier influence la charge de surface des supports. Dans cette étude le pH c'est vu varié de 2 à 12.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux en annexe alors que les graphes sont présentés comme suit :

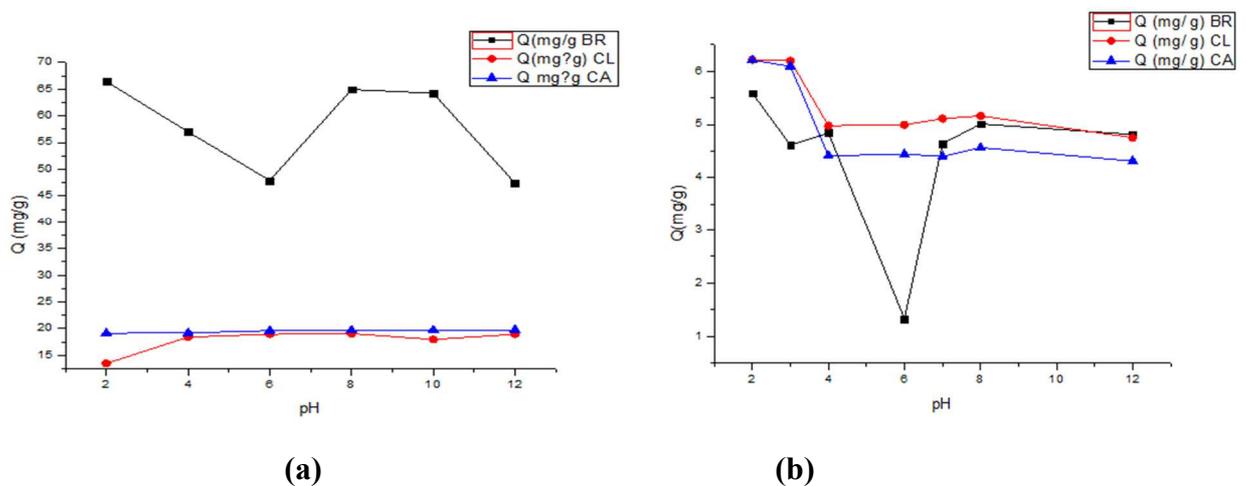


Figure IV-7 Influence du pH sur la bio adsorption du (a) BM ; (b) Cr (+6) sur les charbons actifs brutes et calciné, CA commercial.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

IV.2.1.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation de la bio adsorption du BM et du Cr6 sur la plante brute et les charbons actifs (calcinés, charbon actif naturel) est représenté sur la figure V.8 :

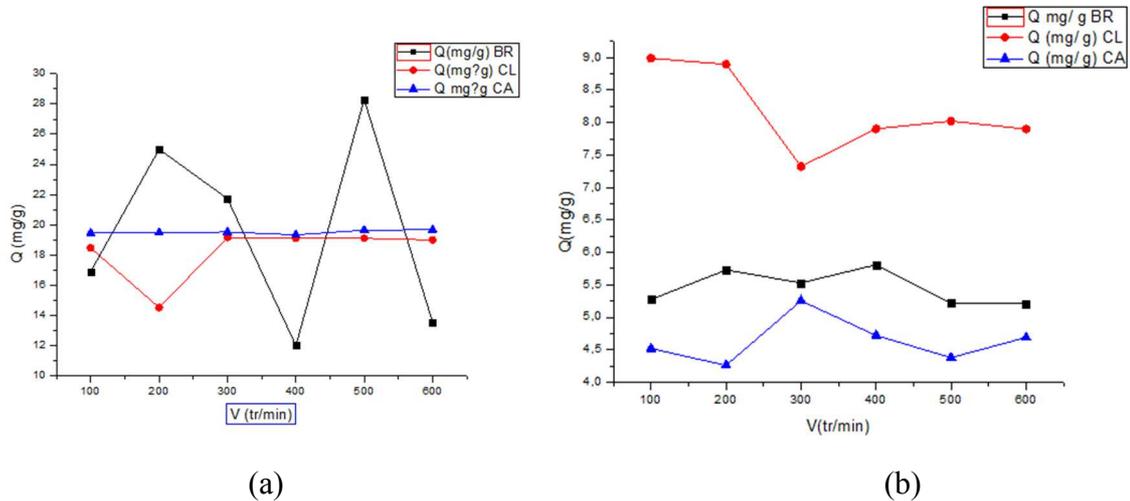


Figure IV.8 L'effet de la vitesse d'agitation du (a) BM ; (b) Cr+6 sur les charbons actifs brute, calciné, CA naturel

D'après la figure V.8 On observe que la variation de la vitesse d'agitation varie complètement la capacité de bio adsorption pour les deux polluants.

IV.2.1.4. Effet de la masse de bio adsorbant

L'effet de la masse de la plante brute et les charbons actifs (calcinés, charbon actif naturel) du BM et du Cr est représenté sur la figure V.9.

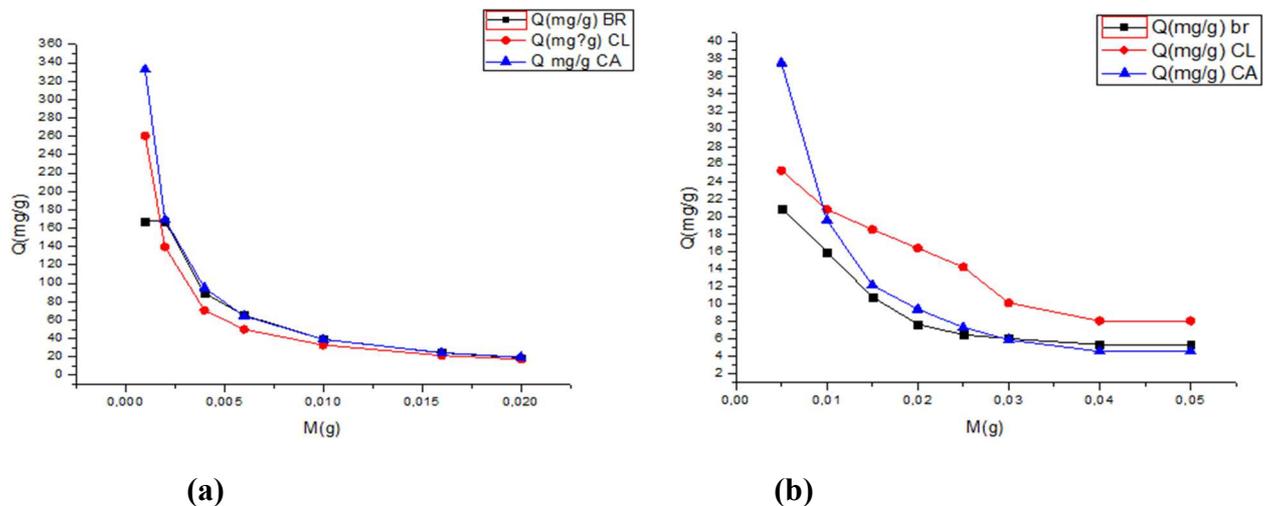


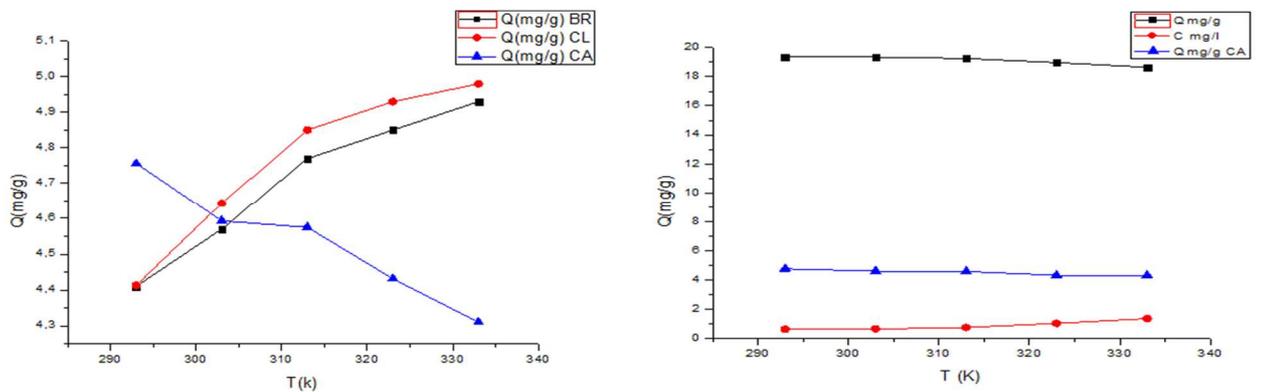
Figure IV-9 Influence de la masse sur la bio adsorption du (a) BM ; (b) Cr+6 sur les charbons actifs brutes, calciné, CA naturel

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

La figure IV.9 montre que dans tous les cas, la quantité du BM et du Cr (+6) adsorbé à l'équilibre en fonction de la masse de bio adsorbant diminue. . Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la masse de bio adsorbant engendre une augmentation de la surface spécifique et donc augmentation de nombre des sites d'adsorption disponibles. Cette déduction est rapportée par différents auteurs (Mane et al, 2007 ; Hui et al, 2011).

IV.2.1.5. Effet de la température

La température du milieu sorptionnel est un paramètre essentiel pouvant influencer sur le phénomène de bio adsorption du BM et Cr sur les bios adsorbants, les résultats de cette étude sont représentés sur La figure suivante :



(b)

(a)

Figure IV-10 Influence de la température de bio adsorption sur les charbons actifs brutes et calciné et CA naturel de (a) BM ; (b) Cr.

Le tableau suivant représente le rendement de la température du (a) BM ; (b) Cr (+6) sur les charbons actifs brutes.

Tableau IV-4 Les valeurs de rendement de la température du (a) BM ; (b) BC sur les charbons

| | | BM | Cr (+6) |
|----|---------------|-------|---------|
| R% | brute | 93,8 | 79 |
| | calciné | 96,8 | 79 |
| | CA commercial | 98,25 | 76,1 |

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

IV.2.2. Modélisation de la bio adsorption du BM et du Bichromate de potassium :

IV.2.2.1. Modélisation de la cinétique de bio adsorption

Pour mieux comprendre le phénomène de bio adsorption des colorants du BM et du BC sur les bios adsorbants étudiés, plusieurs modèles cinétiques ont été appliqué (pseudo premier ordre, pseudo second ordre et pseudo troisième ordre) [57-58]. Le modèle pseudo second ordre (type1) donne un coefficient de corrélation proche de 1. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures si dessous

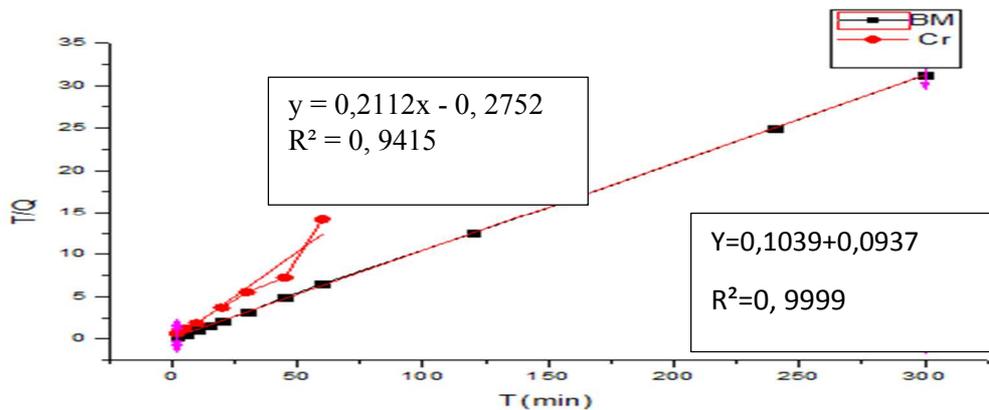


Figure IV.11 : Modélisation de la cinétique du BM et du Cr pour la plante brute: cas du modèle pseudo-ordre 2

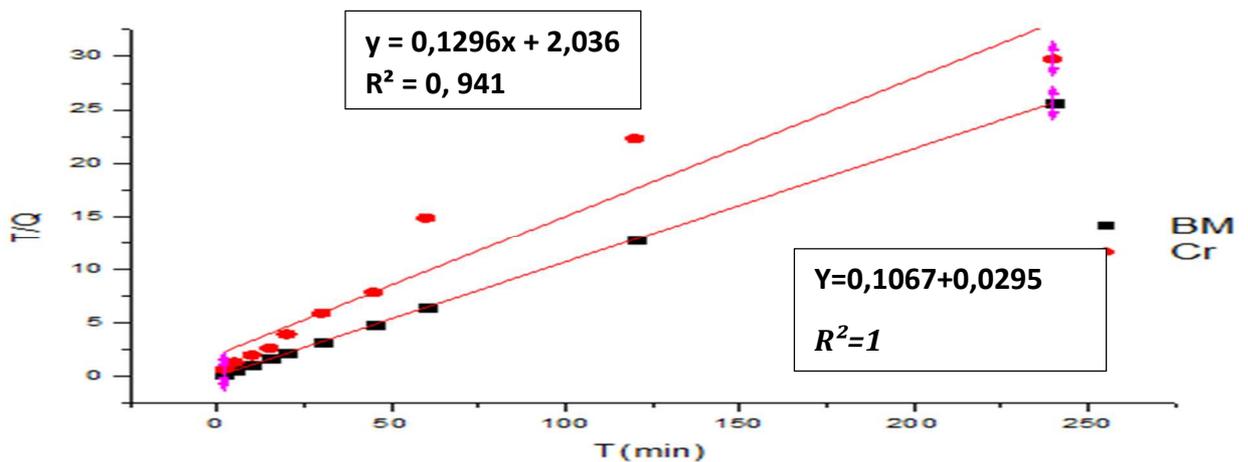


Figure IV.12 Modélisation de la cinétique du BM et Cr pour la plante calcinée : cas du modèle pseudo-ordre 2

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

Tableau IV-5 Résultats de modèle Pseudo-second-ordre linéaire de cinétique de la bio sorption

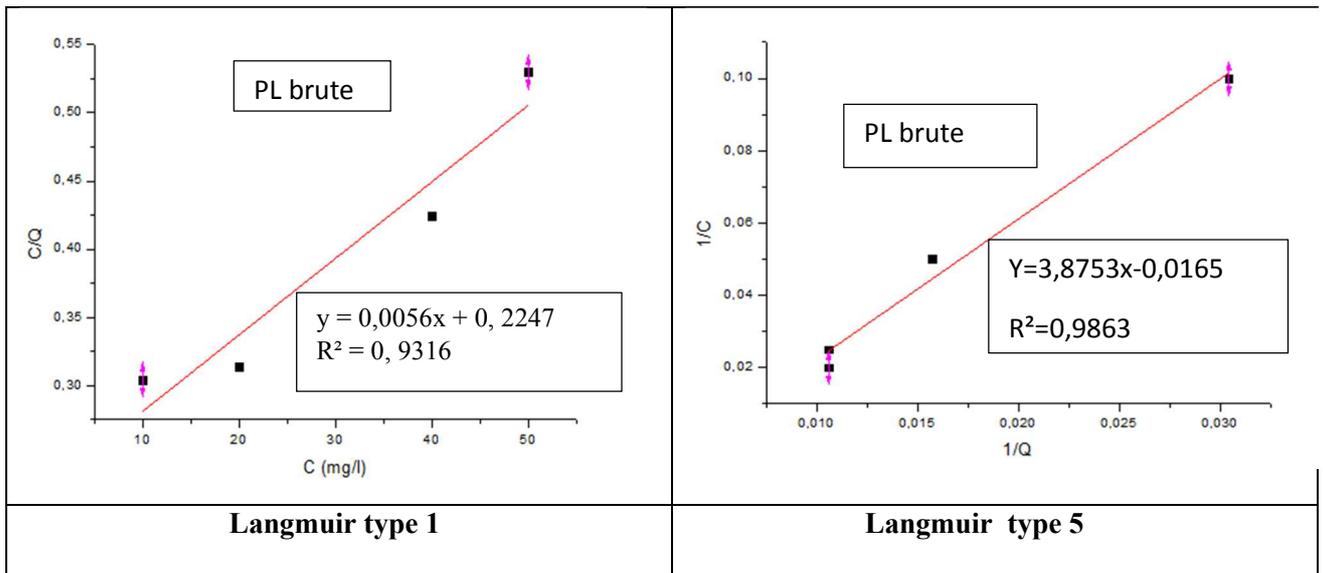
| | pseudo | | -second | -ordre | (Type 1) | |
|---------|-------------|----------------|---------|-------------|----------------|-------|
| | BM | | | Cr | | |
| | K2 (min -1) | R ² | Q exp | K2 (min -1) | R ² | Q exp |
| Brute | 0,031 | 0,999 6 | 9,90 | 0,00439 | 0,9048 | 9,76 |
| Calciné | 0,335 | 1 | 9,35 | 0,0098 | 0,9264 | 7,60 |

IV.2.2.2. Modelisation des isothermes d'adsorption :

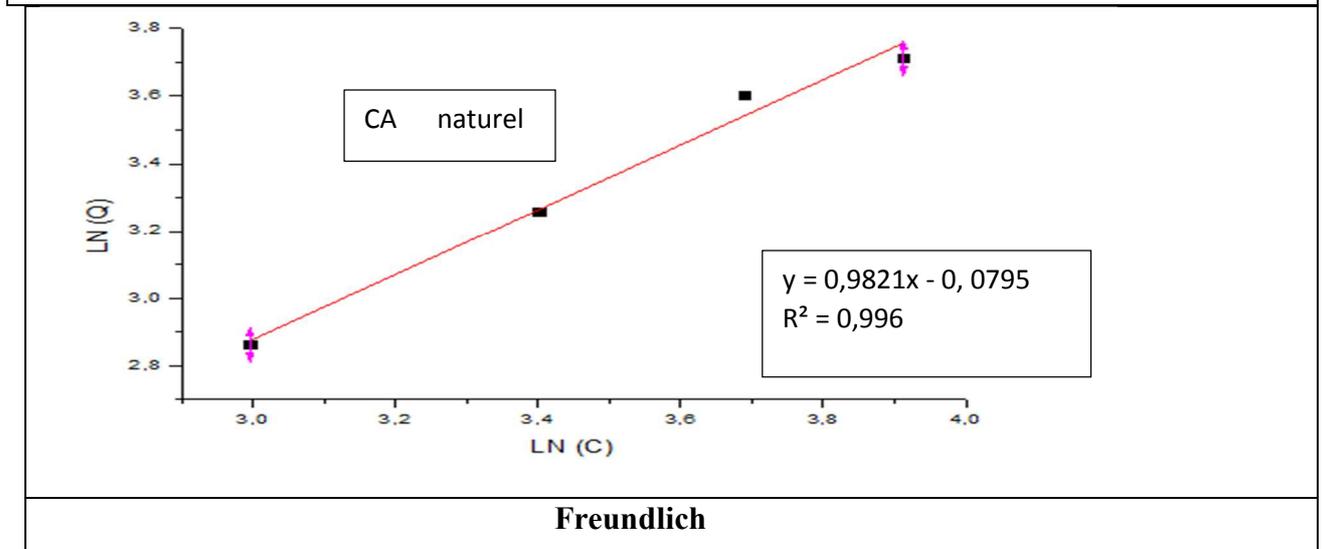
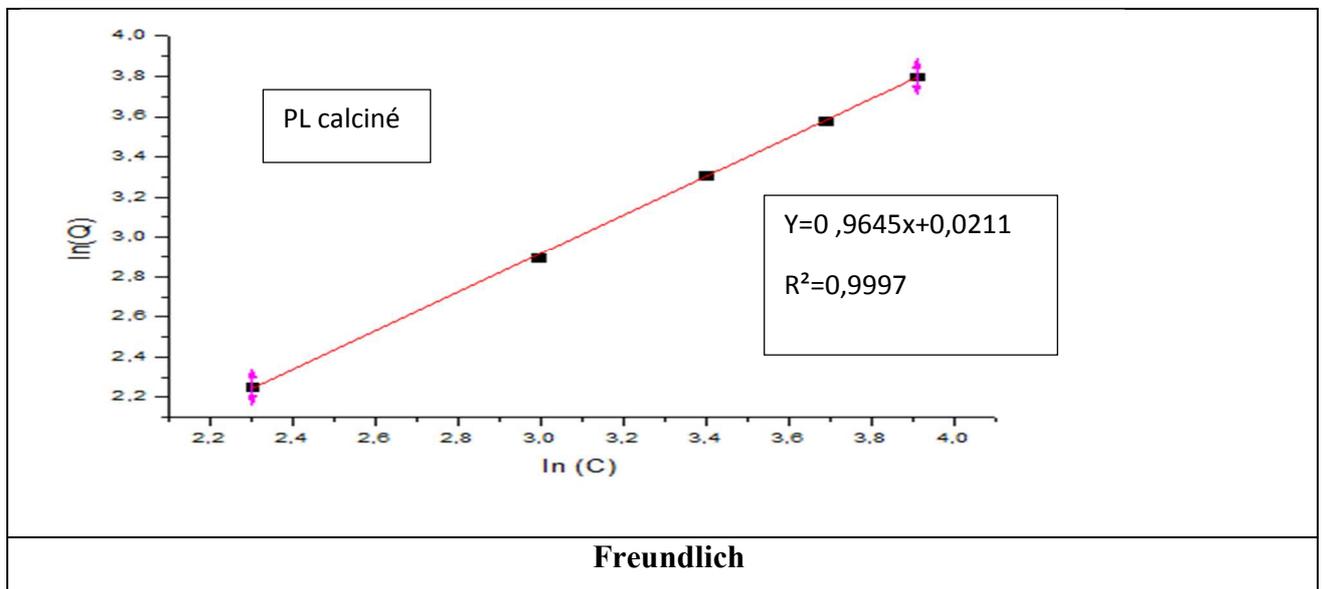
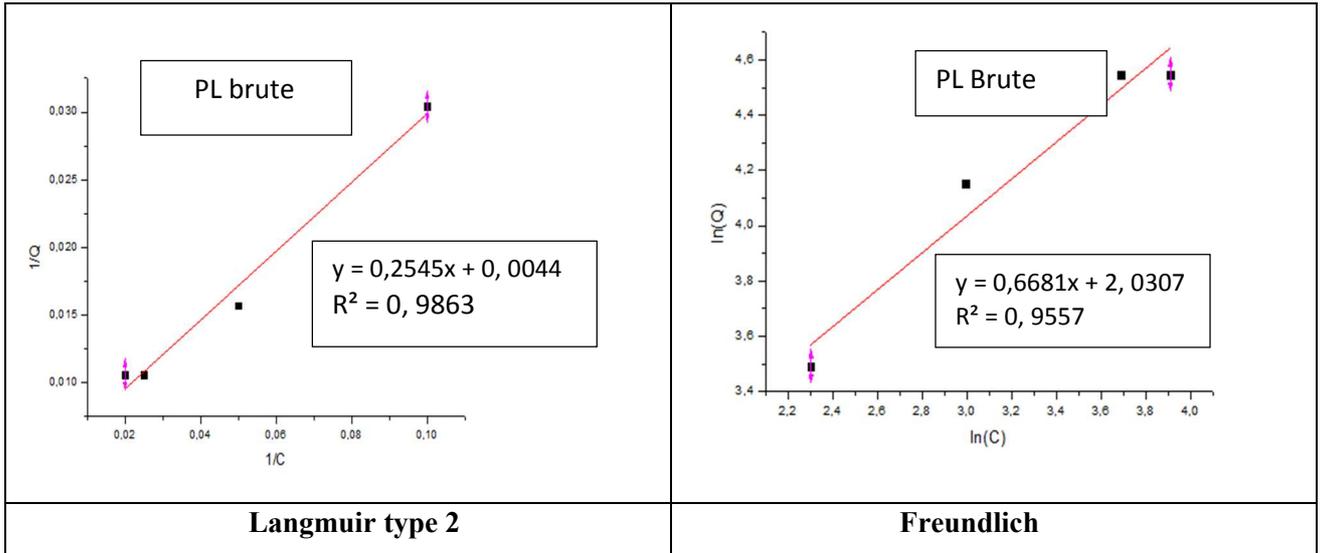
Les isothermes d'adsorption les plus utilisés celle de Langmuir et Freundlich. Les figures ci-dessous représentent la modélisation des isothermes d'adsorption du BM et Cr sur les

Différents adsorbants analysés :

IV.2.2.2.1. Pour le bleu de méthylène :



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

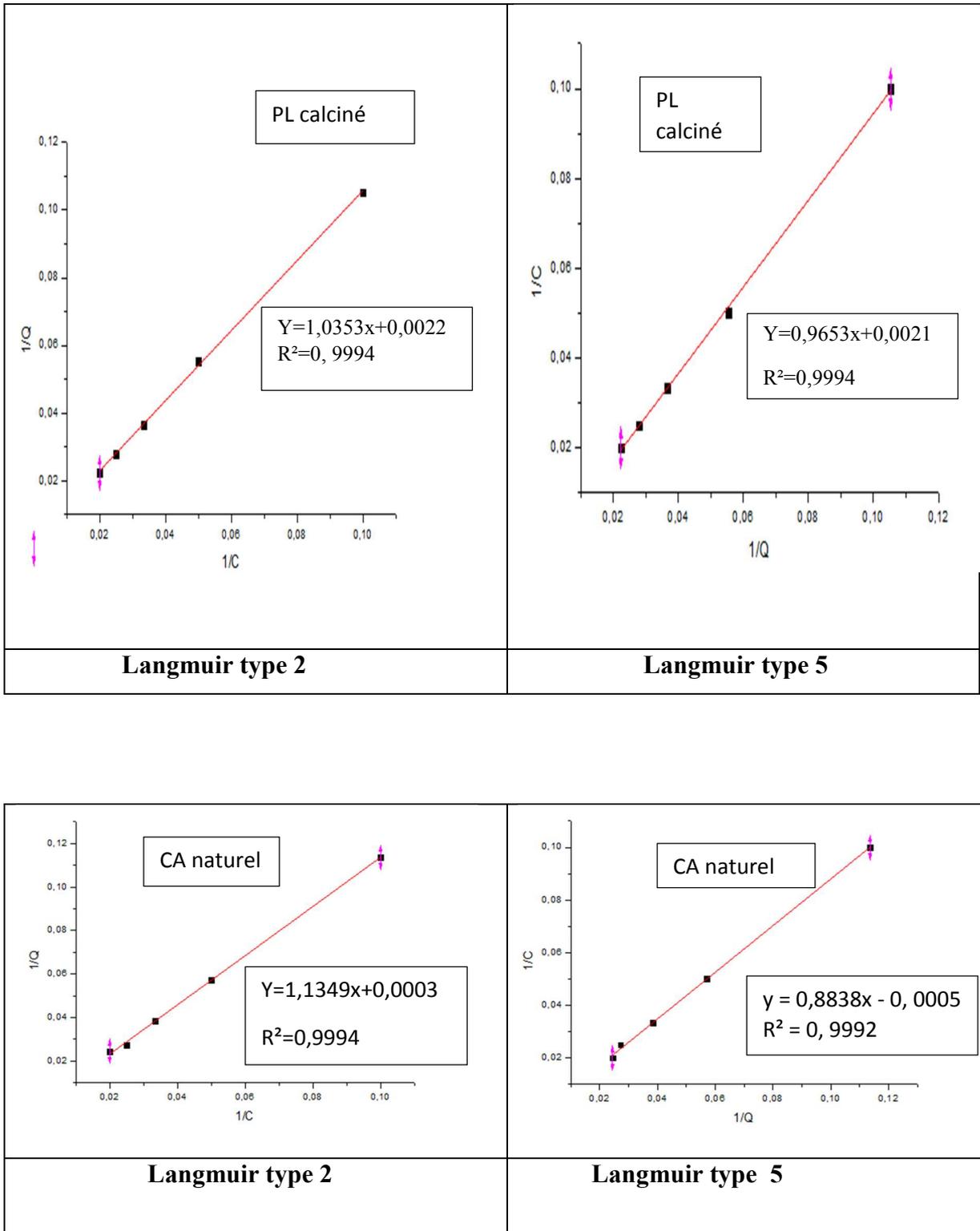
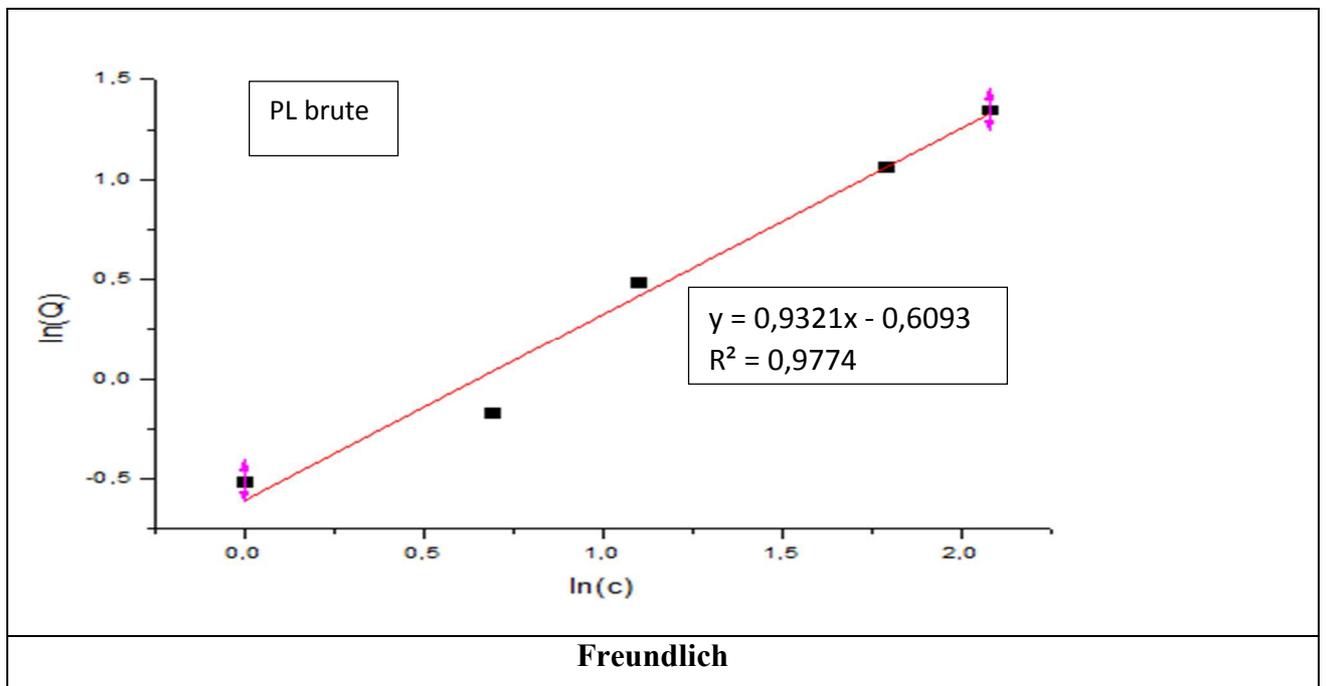
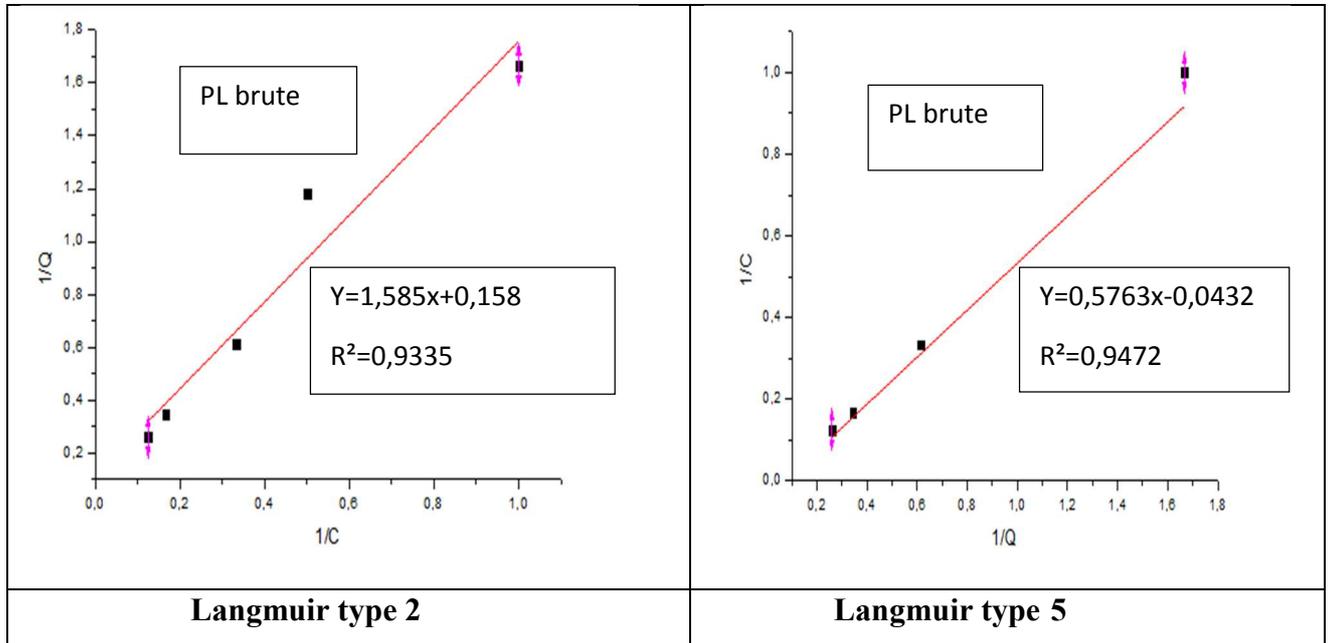


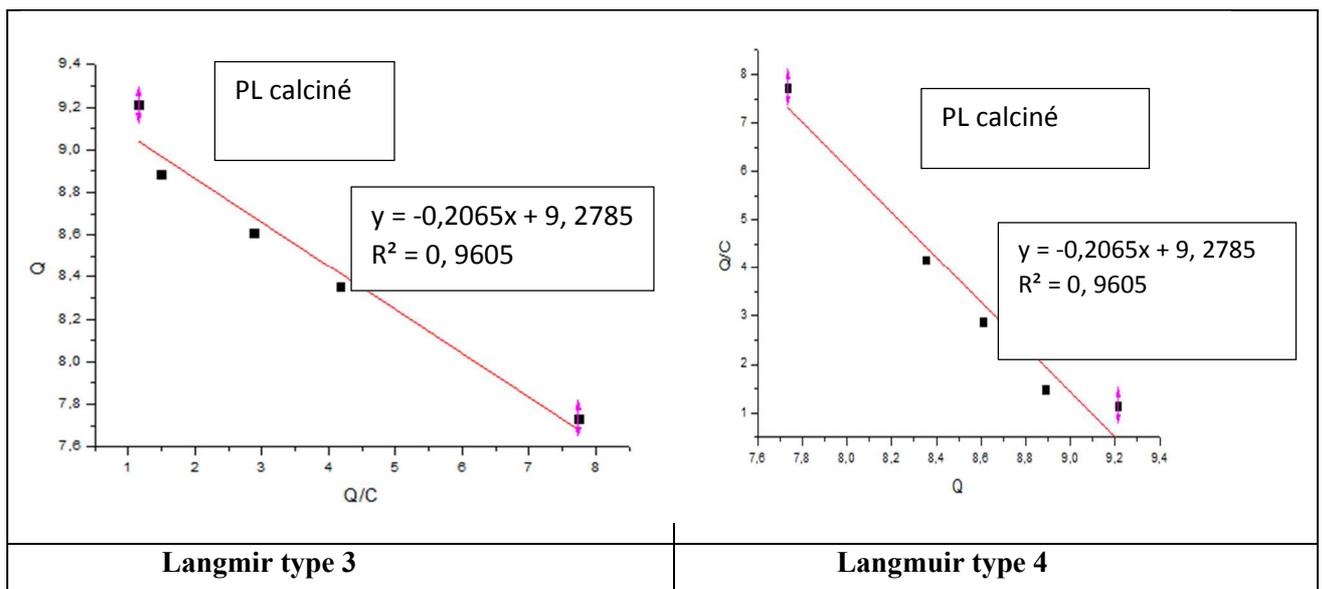
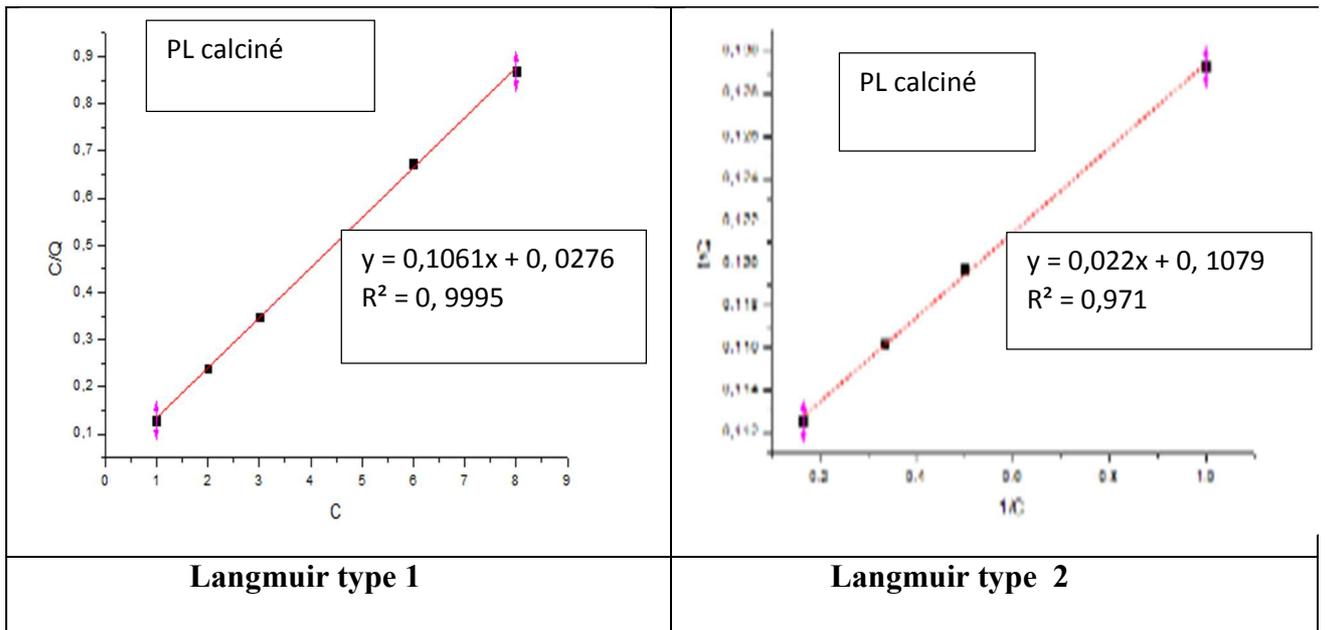
Figure IV-13 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du BM sur la plante brute. Calciné et charbon actif commercial

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

IV.2.2.2 Pour le chrome



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

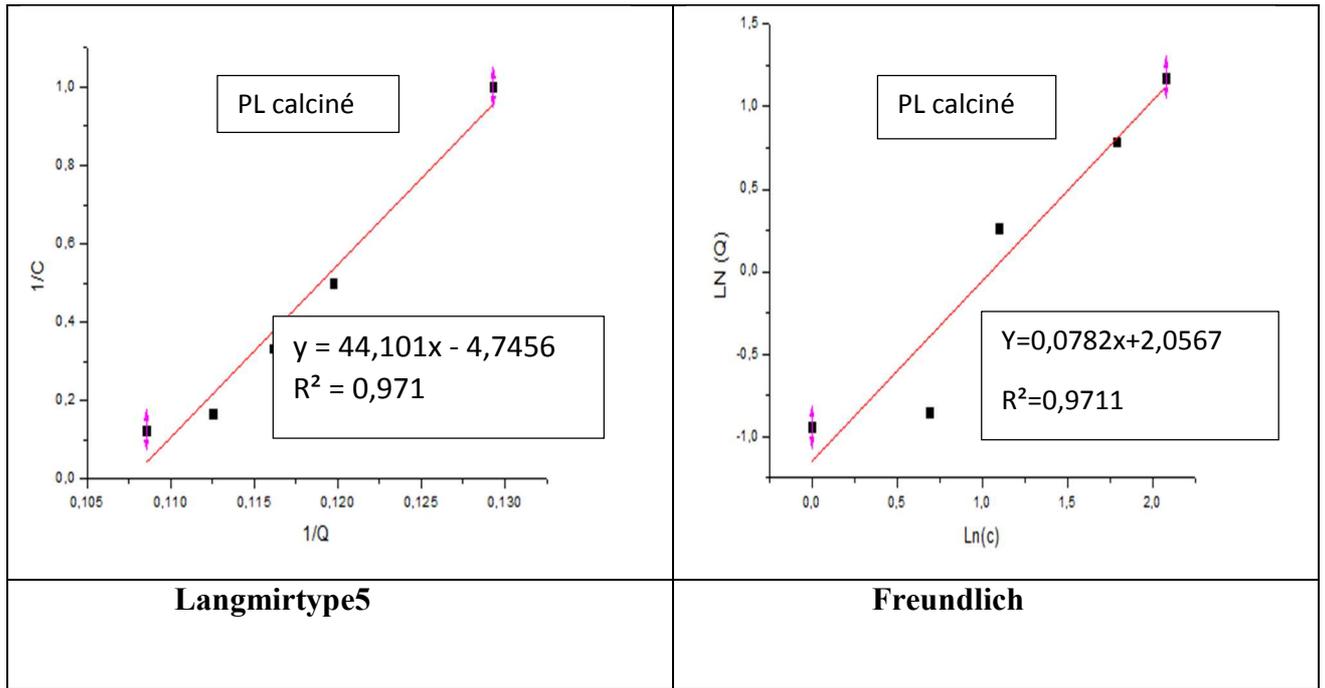


Figure IV-14 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir et Freundlich de l'isotherme du Cr (+6) sur la plante brute. Calciné. **Tableau V.6** : Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour la bio adsorption de BM et du Cr (+6)

| Chrome | | | | | | | |
|--------------------|----------------|--------|--------------|----------------|----------------------|--------|-------|
| Modèle de Langmuir | | | | | Modèle de Freundlich | | |
| Echantillon | R ² | KL | Q max (mg/g) | R ² | Kf | N | |
| Brute | Type 2 | 0,9335 | 0,1579 | 5,18 | 0,9774 | 0,5437 | 1,072 |
| | Type 5 | 0,9472 | 0,0432 | 13,34 | | | |
| Calciné | Type 1 | 0,9995 | 3,847 | 9,42 | 0,9711 | 7,82 | 12,78 |
| | Type2 | 0,9989 | 5,40 | 9,14 | | | |
| | Type3 | 0,9605 | 4,82 | 9,278 | | | |
| | Type4 | 0,9605 | 4,66 | 9,30 | | | |
| | Type5 | 0,971 | 4,76 | 9,29 | | | |

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISSCUSSION

| Bleu de méthylène | | | | | | | |
|--------------------------|----------------|--------|---------|---------|----------------------|--------|-------|
| modèle de Langmuir | | | | | modèle de Freundlich | | |
| Echantillon | R ² | | KL | Q max | R ² | Kf | N |
| Brute | Type 1 | 0,9316 | 0,0249 | 178,57 | 0,9557 | 7,619 | 1,49 |
| | Type 2 | 0,9863 | 0,017 | 227,27 | | | |
| | Type 5 | 0,9863 | 0,0165 | 234,86 | | | |
| Calciné | Type 2 | 0,9994 | 0,00252 | 384,61 | 0,9997 | 1,0223 | 1,036 |
| | Type 5 | 0,9994 | 0,0021 | 459,66 | | | |
| Charbon actif commercial | Type 2 | 0,9992 | 0,00113 | 1666,66 | 0,996 | 0,92 | 1,01 |
| | Type 5 | 0,9992 | 0,0005 | 1767,6 | | | |

IV.2.3. études comparatives

Tableau IV.7 étude comparative de biosorption de notre polluants

| Bleu de méthylène | | | | |
|-------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------|------------------|
| | | Nos résultats (Ads Rosmarinus) | Les résultats des autres | |
| | | | (Ads reatama) | (Ads Rosmarinus) |
| Brute | Teq (min) | 120 | 120 | 60 |
| | R% | 95,6 | 91,03 | 73,53 |
| Calciné | Teq (min) | 60 | 180 | 60 |
| | R% | 93,6 | 94,3 | 61,64 |

CONCLUSION GENERAL

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé de bio adsorption est efficace pour le traitement des eaux polluées par des polluants (BM, K₂CrO₇). Cette dégradation des polluants est effectuée par Rosmarinus officinalis à l'état brute et charbon actif.

Les matériaux utilisés ont été caractérisés par : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La caractérisation de ce matériau a bien montré la possibilité de sa valorisation et sa richesse en sites actifs. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais de bio adsorption pour le colorant cationique BM et métaux lourds K₂CrO₇ ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires a permis de conclure :

- Le PH (pzc) de la plante brute et charbon actif commercial sont acide. Le pH (pzc) de la plante calcinée est neutre.
- Le DRX montre que la structure de nos échantillons est amorphe faible cristallisée.

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

- Le pourcentage d'élimination augmente au fur et à mesure que la concentration initiale du colorant diminue.
- Le pH basique favorise l'adsorption du BM et le pH acide favorise l'adsorption de bichromate de potassium.
- Le temps d'équilibre est atteint au bout 120 min pour la plante brute et calcinée et il est atteint au bout de 60 min (cas du BM). Alors qu'il est atteint au bout 60 min pour la plante brute et 120 min pour plante calcinée (cas du K₂CrO₇).
- la capacité d'adsorption pour une vitesse d'agitation de 500 tr/min pour la plante brute. Elle est de 300 tr/min pour la plante calcinée (cas de BM). Pour le cas de BM en remarquant que la capacité d'adsorption pour une vitesse d'agitation de 400tr/min pour la plante brute et la capacité d'adsorption est maximum pour la plante calcinée à 100 tr/min
- Comparativement, le modèle de *pseudo-second-ordre (type I)* est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs avec un coefficient de corrélation très proche de l'unité
- Les isothermes d'adsorption des colorants BM et de bichromate de potassium sur les charbons actifs en poudre sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich et de Langmuir.

CONCLUSION GENERAL

- La quantité adsorbée de BM avec les deux échantillons étudiés sont plus grandes que de Cr (+6) ceci est dû probablement à la différence de caractéristique physico-chimique entre les deux polluants.
- Le temps d'équilibre pour le BM est plus proche que pour le BC.
- Le rendement d'élimination de BM avec la plante brute est le plus élevé par rapport ou autres échantillons avec %R =95,60.
- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du BM et K₂CrO₇.
- La variation de la vitesse d'agitation varie complètement la capacité de bio adsorption pour les deux polluants.
- La bio adsorption est maximale à pH=2 pour Cr et à pH=12 pour BM exception pour la plante brute.

Les références

- 1 p wuithier, raffinage et génie chimique, édition technip. paris, 19
2 http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=charbon_actif&oldid=75679853
3 <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>.
4 c.e. chitour, physico-chimie des surfaces, volume 2, les interfaces gaz-solide et
liquide-solide, édition o.p.u. alger. (1992
5 [cited 2018; available from: [http://webpeda.ac-](http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/abcdorga/famille/tp/table%20ir.htm)
montpellier.fr/wspc/abcdorga/famille/tp/table%20ir.htm
6 e. koller, aide-mémoire génie chimique, 2ème édition dunod. avril (2005) 364-366
7 f. al mardini, étude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux
effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse de doctorat, université de poitiers, france,
septembre (2008
8 m.charlsworth john, interactions of clay minerals with organic nitrogen compounds realised by
kerogen pyrolysis geochim. cosmochim. acta, vol.50; n°7, p1431-1435 (1968).
- 9 boullard (2010) : boudjemaa nour elyakin et ben guegua hadjer, l'effet antibactérien de nigella sativa.
université kasdi merbah ouargla.
- 10 gonzelez-trujano, m e. et al (2007) : evaluation of antinociceptive effect of
romarin officinalis l. using three different experimental models in rodents .
theopharmacol. 111: 476-482
- 11 quezel p., santa s(1963): nouvelle flore de l'algerie et des régions désertiques méridionales. tome ii,
cnrs, paris, (1963) : pp 600
- 12 henrich, et al (2006): ethnobotany and flavonoids-potent and versatile
13 adsersen et al (2006): screening of plants used in danish folk medicine to treat memory dysfunction
for acetylcholinesterase inhibitory activity. *j ethmopharmacol*104:418-422
- 14 tsai et al (2007): in vitro inhibitory effects of rosemary extracts on growth and glucosyltransferase
activity of streptococcus sodrinus .*food chem.* (in press)
- 15 weckesser et al (2007) screening of plant extracts for antimicrobial activity against bacteria and yeast
with dermatological relevance. *phytomedicine.*(in press)
- 16 sebrotyneket al (2005): comparison of natural rosemary extract and bhaibht for relative antioxidant
effectiveness in pork sausage. *meat science* .69:289-296
- 17 sacchetti, et ses collaborateurs (2005) : growing in argentina. *bioresource technology.* (in press)
- 18 afssaps (mai 2008) : définition présente dans l'introduction des recommandations relatives aux critères
de qualité des huiles essentielles de [archive] [pdf] (18-1-2013)
- 19 gui j et ai (2007): mosquito repellent activity of essential oils of aromatic plants
20 sebrotyneket al (2005): comparison of natural rosemary extract and bhaibht for relative antioxidant
effectiveness in pork sausage. *meat science* .69:289-296...
- 21 wang et al (2008): antioxidant activity of *rosmarinus officinalis* l. essential oil compared to its main
components. *food chem.* 108:1019-1022
- 22 balentine et al (2006): the pre-and post-grinding application of rosemary and its effects on lipid
oxidation and during storage of ground beef. *meat science*.73, p.413-421
- 23 atik bekkara et al (2007): composition chimique de l'huile essentielle de *romarins officinalis* le poussant
à l'état spontané et cultivé de la région de tlemcen. *biologie & santé* .7 6-11
- 24 adsersen et al (2006): screening of plants used in danish folk medicine to treat memory dysfunction
for acetylcholinesterase inhibitory activity. *j ethmopharmacol*104:418-422...
- 25 balentine et al (2006): the pre-and post-grinding application of rosemary and its effects on lipid
oxidation and during storage of ground beef. *meat science*.73, p.413-421.
- 26 marie elisabeth lucchesi, farid chemat, and jacqueline smadja(2004) : flavour and fragrance journal
flavour fragr. j.; 19: 134-138.

Les références

- 27 belakhdar, j (1997) : la pharmacopée marocaine traditionnelle. idis press (ed). paris, p. 764.
- 28 abouzaid, a., *etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile: coagulation-floculation-adsorption-nanofiltration*. 2001, université chouaib doukkali: maroc
- 29 rangabhashiyam, s., n. anu, and n. selvaraju, *sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents*. journal of environmental chemical engineering, 2013. 1(4): p. 629-641
- 30 demirbas, a., *agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review*. journal of hazardous materials, 2009. 167(1-3): p. 1-9
- 31 desoille, h., j. scherrer, and r. truhauter, *précis de médecine du travail*. 1987. 5ème édition masson: p. 838-845.
- 32 bliefert, c. and r. perraud, *chimie de l'environnement: air, eau, sols; déchets 1 ère édition*. de boeck université, 2004: p. 234-251
- 33 tooby, t.e., p.a. hursey, and j.j. alabaster, *chemy*. vol. 12. 1975, ind
- 34 car/pp, *prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne*. 2002, rac/cp publication: barcelone. p. 97-102
- 35 easton, j., *the dye maker's view*. colour in dyehouse effluent vol. 11. 1995, bradford, england
- 36 harber, f. and j. weiss, *the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. proc. r. soc. lond. a, 1934. 147(861): p. 332-351
- 37 gallard, h., j. de laat, and b. legube, *effect of ph on the oxidation rate of organic compounds by fe-ii/h2o2. mechanisms and simulation*. new journal of chemistry, 1998. 22(3): p. 263-268.
- 38 chaouki, m., *cours pollution (air, eau, sol)*, in *pollution*. 2016: université kasdi merbah ouargla.
- 39 green, n., et al., *hazardous substances in the european marine environment: trends in metals and persistent organic pollutants*. 2003, copenhagen: european environment agency
- 40 iris, *integrated risk information system*. environmental protection agency region i, usa, 1998.
- 41 sharp, d.w.a., *dictionary of chemistry*. 1990, england penguin books.
- 42 forgacs, e., t. cserhati, and g. oros, *removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. environment international, 2004. 30(7): p. 953-971.
- 43 dali-youcef, z., h. bouabdasselem, and n. bettahir, *élimination des composés organiques par des argiles locales*. comptes rendus chimie, 2006. 9(10): p. 1295-1300
- 44 demirbas, a., *agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review*. journal of hazardous materials, 2009. 167(1-3): p. 1-9
- 45 tooby, t.e., p.a. hursey, and j.j. alabaster, *chemy*. vol. 12. 1975, ind.
- 46 car/pp, *prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne*. 2002, rac/cp publication: barcelone. p. 97-102
- 47 harber, f. and j. weiss, *the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. proc. r. soc. lond. a, 1934. 147(861): p. 332-351
- 48 gallard, h., j. de laat, and b. legube, *effect of ph on the oxidation rate of organic compounds by fe-ii/h2o2. mechanisms and simulation*. new journal of chemistry, 1998. 22(3): p. 263-268.
- 49 alaerts, l., et al., *selective adsorption and separation of ortho-substituted alkylaromatics with the microporous aluminum terephthalate mil-53*. j. am. chem. soc, 2008. 130(43): p. 14170-14178

Les références

- 50 maes, m., et al., *selective removal of n-heterocyclic aromatic contaminants from fuels by lewis acidic metal–organic frameworks*. *angewandte chemie*, 2011. 123(18): p. 4296-4300
- 51 choi, s., j.h. drese, and c.w. jones, *adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources*. *chemsuschem*, 2009. 2(9): p. 796-854
- 52 keskin, s., t.m. van heest, and d.s. sholl, *can metal–organic framework materials play a useful role in large-scale carbon dioxide separations?* *chemsuschem*, 2010. 3(8): p. 879-891
- 53 sun, l.-m., f. meunier, and g. baron, *adsorption: procédés et applications*. *techniques de l'ingénieur. technologies de l'eau*, 2005. 2(j2731
- 54 latroche, m., et al., *hydrogen storage in the giant-pore metal–organic frameworks mil-100 and mil-101*. *angewandte chemie*, 2006. 118(45): p. 8407-8411.
- 55 liu, y., et al., *assembly of metal–organic frameworks (mofs) based on indium-trimer building blocks: a porous mof with soc topology and high hydrogen storage*. *angewandte chemie international edition*, 2007. 46(18): p. 3278-3283
- 56 perrin, r. and j.p. scharef, *chimie industrielle*. masson ed. vol. 2. 1995, paris
- 57 wallace, t.h., *biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds*, in *environmental engineering*. 2001, faculty of virginia polytechnic institute virginia
- 58 dumitriu, d., et al., *photocatalytic degradation of phenol by tio₂ thin films prepared by sputtering*. *applied catalysis b: environmental*, 2000. 25(2-3): p. 83-92
- 59 lauwerys, r., *toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. masson ed. vol. 3. 1990, paris
- 60 weber, w.j. and b.m. vanvliet, *activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*. i.h. suffet ed
- 61 cornet, d., *techniques de l'ingénieur. génie des procédés* in *Ij1250, Ij1250*. 1992
- 62 barka l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur tio₂ supporté. thèse université ibn zohr agadir, n°65, p40-65 (2008).
robert d. parra s, pulgarin c., krzton a., weber j.v. *appl. surf. sci*, vol 167, p51-58. (2000).