

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche*  
*Scientifique*

*Université Saad Dahlab de Blida*  
*Faculté de Technologie*  
*Département de Chimie Industrielle*



**Mémoire de fin d'étude**  
**En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés**  
**Option : Eau-Environnement et Développement Durable**

## ***Thème***

***Etude de l'adsorption des colorants***  
***Rhodamine(B) et Carmin d'indigo sur une plante de l'est***  
***Algérien. Cas de Rétama Raetam.***

***Réalisé par :***

***Mr. Imedjadj Hakim***

***Encadré par :***

***Mr Pr. Zoubir Benmaamar***

***Promotion 2016-2017***

## **REMERCIEMENT**

Ce travail à été réalisé au laboratoire 152 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de Saad DAHLAB à BILDA.

Je remerciée d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Mes reconnaissances s'adresse à Mr Pr.ZoubirBenmaamar mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail, d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin. J'etiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements.

Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à pour M<sup>me</sup> D.Badis , pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés tout au long de la travaille dans laboratoire 152.

Je remercie tous mes collègues qui m'ont aidé de prèsou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés.

## **Abstract**

Several techniques were used for the removal of dyes from industrial effluent, Adsorption is one of the most used techniques for this elimination, activated charcoal is the most commonly used adsorbent, but it remains very expensive and also requires regeneration, research then turned to treatment methods involving materials less expensive, It is in this context that we are interested in natural materials of plant origin such as the plant *Rétama Raetam*

In this work we prepared materials rich in carbon, plants species *Retama raetam*, by chemical activation with different agents (KOH, ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) and by physical activation calcination. Activated carbon will be used as adsorbent for the purification of water polluted by cationic dye (Rhodamin B) and by anionic day (indigo carmine). The influence of various parameters such as temperature, pH, adsorbent mass, contact time was studied. The adsorbent were characterized by XRD, FTIR, isoelectric points.

For determining the best-fit kinetic adsorption model, the experimental data were analyzed by using pseudo-first-order, pseudo-second-order, pseudo-third-order, Esquivel, and Elovich models. Linear regressive and non-linear regressive method was used to obtain the relative parameters and the Freundlich and Langmuir model can adequately describes the adsorption isotherms.

**Keywords:** *Retama raetam*, Rhodamin B, Indigo carmine, g, adsorption.

## **Résumé**

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à des matériaux naturels d'origine végétale tels que la plante *Rétama Raetam*.

Dans ce travail nous avons préparé des matériaux riches en carbone, à partir de plante *Retama raetam* qui ont été activés chimiquement par différents agents (KOH, ZnCl<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et physiquement par calcination. Les charbons actifs sont utilisés

comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en colorants cationiques (Rhodamin B) colorants anionique (indigo carmine). L'influence des différents paramètres tels que la température, le pH, concentrations initial, les masses et le temps de contact ont été étudiés. Les adsorbants ont été caractérisés par DRX, IRTF et points isoélectriques.

Pour déterminer le meilleur modèle d'adsorption cinétique, les données expérimentales ont été analysées en utilisant des modèles pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, pseudo-troisième ordre, Esquivel et Elovich. La méthode régressive linéaire et régressive non linéaire a été utilisée pour obtenir les paramètres relatifs et les modèle de Freundlich et Langmuir pour décrire de manière adéquate les isothermes d'adsorption

**Mots clés :** Retama raetam, Rhodamin B, Indigo carmine,, adsorption

#### ملخص

عدة تقنيات استخدمت لإزالة الأصباغ الصناعية السائلة، فالامتزاز من احد التقنيات الأكثر استخداما على نطاق واسع لهذا الازالة. الكربون المنشط هو الممتزات الأكثر استخداما ولكنها تبقى مكلفة جدا وتتطلب أيضا تجديد ثم تحولت البحوث إلى عمليات المعالجة باستخدام مواد طبيعية أقل تكلفة، وفي هذا السياق نحن مهتمون في المواد الطبيعية من أصل نباتي مثل ريتاماريتام.

في هذا العمل قمنا بإعداد المواد الغنية بالكربون، من نبتة ريتاماريتام التي تم تفعيلها كيميائيا بواسطة منشطات مختلفة (KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) وفيزيائيا عن طريق التكليل.

تستخدم الكربونات المنشطة كمتص لتنقية المياه التي تحمل الأصباغ الموجبة (رودامين ب) والأصباغ الأنيونية (النيلي كارمين) تم دراسة تأثير مختلف العوامل مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة والتركيزات الأولية والكتلة ووقت الاتصال وقمنا بدراسة تحليلية للممتصات بواسطة تحليل حيود الأشعة السينية، والأشعة تحت الحمراء، والنقاط التساوي الكهربائي.

لتحديد أفضل نموذج امتزاز حركي، تم تحليل البيانات التجريبية باستخدام الزائف الأولى، والنظام الثاني الزائف، والثالث شبه الزائف ف، ونماذج إسكيفيلو الوفيتش.

تم استخدام الأسلوب الانحدار بالخطي للحصول على المعلمات النسبية ونماذج فروندليتش و لانغموير لوصف بشكل كاف تساوي الحرارة.

كلمات مفتاحية: ريتاماريتام, رودامين ب، النيلي كارمين, الامتزاز.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA PLANTE RETAMA ET LES COLORANTS

I. Généralité sur la plante Rétama Raetam et les colorants.....	4
I-1. Origine et description de la plante Rétama Raetam.....	4
I-2. Généralité sur les colorants.....	4
I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	5
I-3-1 Classification technologique ou (appellation usuelle).....	5
I-3-2 Classification technique.....	5
I-3-2-1. Les colorants naturels.....	5
I-3-2-2. Les colorants synthétiques.....	5
I-3-3. Classification chimique.....	6
I-3-4 Classification tinctoriale.....	6
I-4 .Toxicité et impact environnemental.....	6
I-5.Toxicité sur la santé humaine.....	6
I-6. Toxicité sur les milieux aquatiques.....	6

### CHAPITRE II : THEORIE D'ADSORPTION

II.1 Types d'adsorption.....	9
II-1-1. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	9
II-1-2.L'adsorption physique (ou physisorption).....	9
II-2. Le mécanisme d'adsorption.....	9
II-3.FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	10
II-3-1.nature d'adsorbant.....	10
II-3-2.Nature de l'adsorbat.....	11
II-3-3.La température .....	11

II-3-4.Vitesse d'adsorption.....	11
II-3-5.pH.....	11
II-3-6.Orientation des molécules adsorbées.....	11
II-4.Isothermes d'adsorption.....	12
II-4-1. Classification des isothermes d'adsorption.....	12
II-4-1-1. Classe L.....	13
II-4-1-2. Classe S.....	13
II-4-1-3.Classe H.....	13
II-4-1-4. Classe C .....	13
II-5. Modèles d'isothermes.....	14
II-5-1Modèle de Langmuir.....	14
II-5-2.Modèle de Freundlich.....	15
II-6. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION.....	15

## **CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAU**

III-1.Préparation du bio-adsorbant .....	19
III-1-1.Préparation de plante brute .....	19
III-1-2.Activation du bio-adsorbat par voie chimique suivit d'une calcination.....	19
III-1-2-1.Activation avec le chlorure de zinc( $ZnCl_2$ ).....	19
III-1-2-2.Activation avec l'hydroxyde de sodium(KOH).....	20
III-1-2-3.Activation avec l'acide phosphorique( $HPO_4$ ).....	20
III-1-3.Preparation du bio-adsorbons uniquement par calcination .....	20
III-2.Choix des polluants organiques .....	20
III-3.Préparation et étalonnage des solutions.....	21
III-4.Procèdue et protocole.....	22
III-4-1.nfluence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.....	23
III-4-2.nfluence temps de contact.....	23

III-4-3. Influence du pH.....	24
III-4-4. Influence de la concentration initiale de colorant.....	24
III-4-5 Influence de la quantité initiale de biomasse.....	24
III-4-6. Influence de la température.....	25
III-5. Caractérisation des bio-adsorbants .....	25
III-5-1. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	25
III-5-2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	26
III-5-3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier...26	

## **CHAPITRE IV : Résultats et discussions**

IV-1. Caractérisation des bio-adsorbants.....	28
IV-1-1. Le pH de point de charge nulle (pHpzc) pour les différents adsorbants.....	28
IV-1-2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	29
IV-1-3. Analyse par (IRTF).....	31
IV-2. Influence des paramètres physicochimiques.....	34
IV-2-1. Influence du temps de contact ( la cinétique).....	34
IV-2-2. Influence de la vitesse d'agitation .....	35
IV-2-3. Influence du pH.....	37
IV-2-4. Influence de la masse.....	40
IV-2-5. Influence de la température.....	41
IV-2-6 Influence de la concentration .....	43
IV-3. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	45
IV-3-1. Isotherme de Langmuir.....	46
IV-3-2. Isotherme de Freundlich.....	47
IV-4. la cinétique d'adsorption .....	48

<b>CONCLUSION .....</b>	<b>REF</b>
<b>ERENCE BIBLIOGRAPHIQUES</b>	





## CONCLUSION

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de plante *Retama raetam* afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorants cationiques Rh B et anionique IC). Les agents activant utilisés sont un sel ( $ZnCl_2$ ), un acide ( $H_3PO_4$ ) et une base (KOH) et calcination.

Les adsorbants ont été caractérisés par : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), les points isoélectriques.

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

- Le temps d'équilibre est atteint au bout 120 min pour RR calciné et au bout 45 pour act KOH et au bout 40 min pour act  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$  et au bout 20 min pour RR brute (cas du IC). Au bout 90 min pour le act KOH et 60 min pour RR brute et 50min pour calciné et au bout 45min ( $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ) (cas du Rh B).
- la capacité d'adsorption augmente et le maximum d'adsorption est observé pour une vitesse d'agitation optimal 300 tr/min pour calciné et 100tr/min pour RR brute, KOH,  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$  (cas de IC). Pour le cas de Rh B on observe une vitesse d'agitation optimal 300 tr/min pour calciné, KOH,  $ZnCl_2$  et 100tr/min pour RR brute et act  $H_3PO_4$
- dans l'effet du pH on observe pH optimal :  
12 pour RR calciné et Act  $ZnCl_2$  et 2 pour RR brute, Act KOH, Act  $H_3PO_4$  (cas de IC). Et 12 pour RR brute, 10 pour RR calciné et Act  $H_3PO_4$ , 8 pour Act KOH, 2 pour Act  $ZnCl_2$  (cas de Rh B)
- L'augmentation la capacité d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente
- Dans l'effet de température on observe une température optimale :  
60 pour RR Act  $ZnCl_2$ , Act KOH, Act  $H_3PO_4$  et 40 pour RR brute et 20 pour RR calciné (cas de IC), et 60 pour RR calciné, et Act  $ZnCl_2$ , 50 pour RR brute, Act KOH, Act  $H_3PO_4$  (cas de Rh B)

- Dans l'effet de concentration on observe une concentration optimale 100 mg/l pour RR calciné, Act Zncl<sub>2</sub>, Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 80 mg/l pour RR brute (cas de IC).et 100 mg/l pour RR brute et Act Zncl<sub>2</sub> et 80 mg/l pour Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 40 mg/l pour RR. Calciné cas de Rh B.
- Les différents résultats des isotherme obtenus montrent que le modèle Langmuir est le plus représentatifs et ce qui caractérise par le meilleur coefficient de corrélation par rapport au model Freundlich.
- Le modèle de pseudo-second-ordre (type 1)est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs avec un coefficient de corrélation sont très proches ( $R^2 \approx 1$ ).

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants, encourageants et originaux, notamment qu'ils mettent l'accent sur la valorisation des plantes pour la préservation de l'environnement.

## Liste des figures

<b>Figure II-1 :</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	10
<b>Figure II-2 :</b> classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	12
<b>Figure III-1 :</b> Courbe Etalonnage IC.....	22
<b>Figure III-2 :</b> courbe étalonnage RH B.....	22
<b>Figure IV- 1 :</b> point de charge zéro sur les différents bio-adsorbants.....	28
<b>Figure IV-2:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante bruts.....	29
<b>Figure IV-3:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante calciné...	29
<b>Figure IV-4 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	30
<b>Figure IV-5 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act ZnCl <sub>2</sub> .....	30
<b>Figure IV-6 :</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act KOH.....	30
<b>Figure IV-7 :</b> Spectres infra rouge de RR brute.....	31
<b>Figure IV-8 :</b> Spectres infra rouge de RR calciné.....	31
<b>Figure IV-9 :</b> Spectres infra rouge de act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	32
<b>Figure IV-9 :</b> Spectres infra rouge de act Zncl <sub>2</sub> .....	32
<b>Figure IV-11 :</b> Spectres infra rouge de act KOH.....	32
<b>Figure IV-12</b> Influence du temps de contact sur l'adsorption du IC sur les différents adsorbants.....	34
<b>Figure IV-13</b> Influence du temps de contact sur l'adsorption du Rh B sur les différents adsorbants.....	34
<b>Figure IV-14:</b> Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.....	36
<b>Figure IV-15:</b> Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.....	36
<b>Figure IV-16:</b> Influence du pH sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.....	38
<b>Figure IV-17:</b> Influence du pH sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.....	38

<b>Figure IV-18:</b> Influence des masses sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.....	40
<b>Figure IV-19:</b> Influence des masses sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.....	40
<b>Figure IV-20:</b> Influence de la température sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.....	42
<b>Figure IV-21:</b> Influence de la température sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.....	42
<b>Figure IV-22 :</b> Influence de la concentration sur l'adsorption de IC sur les différents bio-adsorbants.....	44
<b>Figure IV-23 :</b> Influence de la concentration sur l'adsorption du Rh B sur les différents bio-adsorbants.....	44

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1.</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.....	5
<b>Tableau II-1.</b> Modèle de cinétique d'adsorption et leurs formes linéaires et non linéaires.....	16
<b>Tableau III.1 :</b> Propriétés des colorants utilisés.....	21
<b>Tableaux IV- 1.</b> Les points isoélectriques des différents bio-adsorbants.....	28
<b>Tableau IV-2.</b> Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents Absorbants.....	33
<b>Tableaux IV-3.</b> Temps de contact optimal des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants.....	35
<b>Tableaux IV-4.</b> Vitesse d'agitation optimal des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants.....	37
<b>Tableaux IV-5.</b> pH optimal des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants.....	39
<b>Tableaux IV-6.</b> Masses optimal des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants.....	41
<b>Tableaux IV-7.</b> la température optimal des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants.....	41
<b>Tableaux IV-8.</b> Concentration optimal des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants.....	45
<b>Tableau IV-9.</b> Les paramètres du modèle de Langmuir sur différents bio-adsorbants des colorants IC et RhB.....	46
<b>Tableau IV-10.</b> Les paramètres du modèle de Freundlich sur différents bio-adsorbants des colorants IC et RhB.....	47
<b>Tableau IV-11.</b> Les paramètres du modèle de Freundlich sur différents bio-adsorbants des colorants IC et RhB.....	48

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR LA PLANTE RETAMA ET LES**  
**COLORANTS**

**CHAPITRE II**  
**THEORIE D'ADSORPTION**

**CHAPITRE III**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAU**



**Chapitre IV**  
**Résultats et discussion**

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR LA PLANTE RETAMA ET LES COLORANTS**

## **I.Généralitésur la plante Rétama Raetam et les colorants**

### **I-1. Origine et description de la plante Rétama Raetam**

Les rétames sont des légumineuses arbustives, possédant à la fois des intérêts pharmacologiques et écologiques, caractérisés par une distribution géographique très diversifiée en partant des pourtours de la côte méditerranéenne jusqu'aux régions semi-arides et arides. Ils représentent un moyen naturel de lutte contre la désertification, leur nom dérive du nom biblique (ROTEM) qui fut changé par les arabes en (R'tem) ou (retam) [1]

Le genre Rétama a fait l'objet de plusieurs travaux en ce qui concerne l'anatomie, l'histologie et la biochimie des tiges

En Algérie le genre Rétama compte trois espèces :

- Rétama monosperma.
- Rétama sphaerocarpa.
- Rétama raetam

### **I-2. Généralité sur les colorants**

Substance colorée, naturelle ou synthétique, qui, mise en contact avec un support, dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur. Il existe des colorants naturels et d'autres synthétiques.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La molécule colorante est un chromogène [2]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Le tableau 1 résume les principaux groupes chromophores classés par intensité décroissante.

**Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante**

<b>Groupements chromophores</b>	<b>Groupements auxochromes</b>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou NO <sub>3</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C- S)	Groupements donneurs d'électrons

### **I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### **I-3-1 Classification technologique ou (appellation usuelle)**

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index ".

#### **I-3-2 Classification technique**

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse [3]:

- Colorants naturels,
- Colorants synthétiques.

##### **I-3-2-1. Les colorants naturels**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux.

### **I-3-2-2. Les colorants synthétiques**

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [4]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [5].

### **I-3-3. Classification chimique**

- Les colorants azoïques,
- Les colorants anthraquinoniques,
- Les colorants triphénylméthanes,
- Les colorants indigoïdes,
- Les colorants xanthènes,
- Les phtalocyanines,
- Les colorants nitrés et nitrosés.

### **I-3-4 Classification tinctoriale**

Le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

- Colorants réactifs,
- Colorants directs,
- Les colorants acides ou anioniques,
- Les colorants basiques ou cationiques,
- Les colorants à mordants,
- Colorants de cuve.

### **I-4.Toxicité et impact environnemental**

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

### **I-5.Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [6 - 11].

### **I-6. Toxicité sur les milieux aquatiques**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux.

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques.

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [12],
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions tellesque : l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de ré-aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [13].

**CHAPITRE II**  
**THEORIE D'ADSORPTION**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [14].

## **II.1 Types d'adsorption**

### **II-1-1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant [15]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [16].

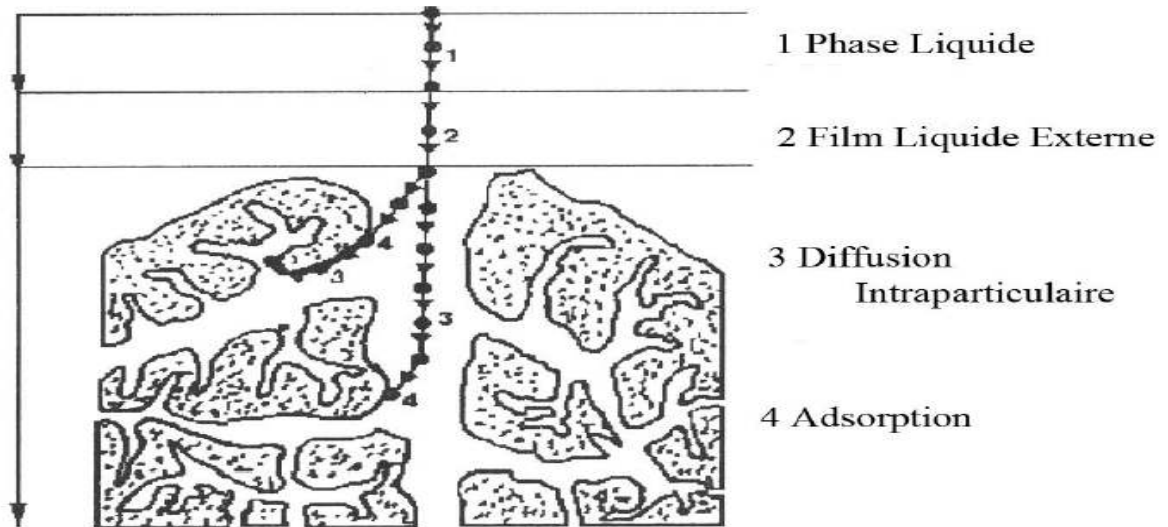
### **II-1-2.L'adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [15]. Les interactions adsorbat-adsorbant sont de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [17].

## **II-2. Le mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.





**Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [18].**

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

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

### **II-3.FACTEURS INFLUENCANT L'ADSORPTION**

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbât dépend de nombreux paramètres:

#### **II-3-1.nature d'adsorbant:**

On peut classer les adsorbants en:

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple : charbon, graphite, talc, etc...).

Adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. [19].

### **II-3-2.Nature de l'adsorbat:**

En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires [20].

D'après la règle de LUNDENIUS: "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée" [21].

### **II-3-3.La température**

Les processus d'adsorption s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'en augmentant la température, le phénomène de désorption devient dominant particulièrement pour la physio-sorption.

Par contre, pour une adsorption activée (chimio-sorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [22].

### **II-3-4.Vitesse d'adsorption**

L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide que celle des gaz sur les adsorbants solides

### **II-3-5pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [23]

### **II-3-6.Orientation des molécules adsorbées**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. En chimisorption, l'orientation de molécules ne présente pas de problème, notamment pour les molécules à un seul groupement

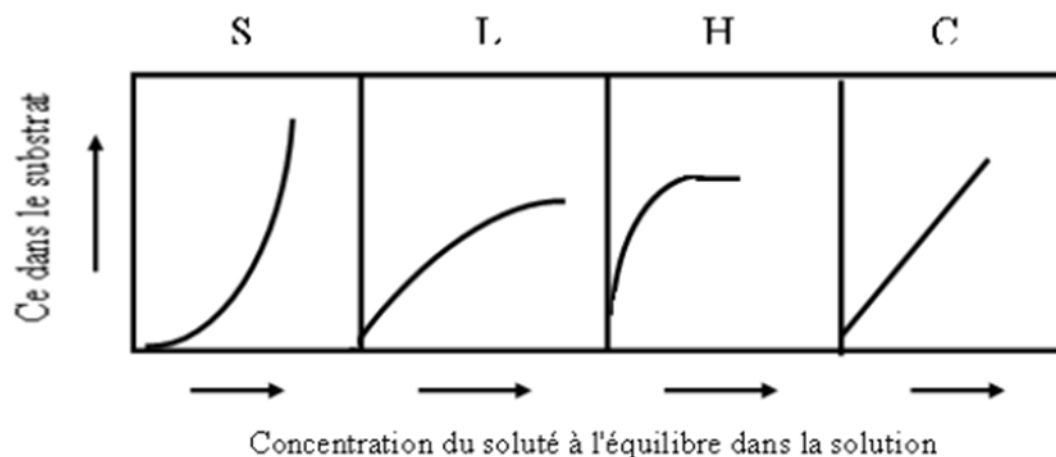
fonctionnel, ce dernier adhérant au solide. Il en est de même souvent en physisorption. Cependant, dans la réalité des cas différents peuvent se produire [24].

#### **II-4. Isothermes d'adsorption**

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante

##### **II-4-1. Classification des isothermes d'adsorption**

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes



**Figure II.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [25].**

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [25]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté,
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente,
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface,

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

#### **II-4-1-1. Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales

#### **II-4-1-2. Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [26].

#### **II-4-1-3. Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [26].

#### **II-4-1-4. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de

l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [26].

## **II-5.Modèles d'isothermes**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

### **II-5-1Modèle de Langmuir**

La théorie de Langmuir (1918) a permis, l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [27] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie,
- L'adsorption se produit en monocouche,
- Il n'y pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface,
- La réaction est réversible (existence d'équilibre entre l'adsorption et la désorption),
- Le nombre des sites d'adsorption sur la surface est limité.

Le modèle est décrit par la relation (II.1) :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$$

Avec :

$q_e$ : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$q_m$ : Capacité maximale d'adsorption (mg/g),

$a$  : Constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (l/mg),

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (l/g).

La linéarisation de cette équation donnée par la relation (II.2) permet de déterminer graphiquement  $q_e$  et  $b$

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

### **II-5-2.Modèle de Freundlich**

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Il est représenté par une équation à deux paramètres (K et 1/n). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

$q_e$ : Capacité d'adsorption en (mg/g),

K : Constante de Freundlich,

1/n: l'intensité de l'adsorption.

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (II.3) permettant de déduire les constantes de Freundlich K et n représentant respectivement la constante d'adsorption et l'intensité de la réaction d'adsorption.

$$\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

### **II-6. MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION**

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

**Tableau II-1. Modèle de cinétique d'adsorption et leurs formes linéaires et non linéaires [28].**

<b>Isotherm</b>	<b>Non Linearform</b>	<b>Linearform</b>
<b>Pseudo-first order</b>		
<b>Pseudo-first order (type1)</b>	$q = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\log(q_e - q) - \log(q_e) = -\frac{k_1 t}{2.303}$
<b>Pseudo-first order (type2)</b>		$\ln(q_e - q) - \ln(q_e) = -k_1 t$
<b>Pseudo-first order (type3)</b>	$C = C_0 e^{-k_1 t}$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t$
<b>Pseudo-first order (type4) Helfrich</b>		$\ln\left[1 - \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e}\right] = -k_1 t$
<b>Pseudo-second order</b>		
<b>Pseudo-second order type 1</b>	$q = q_e \left[ 1 - \frac{1}{1 + k_2 t} \right]$	$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
<b>Pseudo-second order type 2</b>		$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e}$
<b>Pseudo-second order type 3</b>		$\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{q_e}\right) q_e^2 = \frac{1}{k_2 t}$
<b>Pseudo-second order type 4</b>		$q = q_e - \left(\frac{1}{k_2 q_e}\right) t$
<b>Pseudo-second order type 5</b>		$(q - q_e) q_e = \left(\frac{1}{k_2}\right) t$

<b>Pseudo-second order type 6</b>		$\frac{q}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q q_e$
<b>Pseudo-second order type 7</b>		$\frac{1}{q_e - q} - \frac{1}{q_e} = k_2 t$
<b>Pseudo-second order type 8</b>		$\frac{1}{t} = k_2 q_e^2 \left( \frac{1}{q} \right) - k_2 q_e$
<b>Pseudo-second order type 9</b>		$\frac{q_e}{q_e - q} - 1 = k_2 t$
<b>Pseudo-second order type 10</b>		$\frac{\theta}{1 - \theta} = k_2 t$
<b>Pseudo-second order type 11</b>		$C - \frac{1}{C_0} = k_2 t$
<b>Pseudo-second order type 12</b>		$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$
<b>Pseudo-second order type 13</b>		$\frac{1}{C_0 - C} = k_2 t + b$
<b>Esquivel model (type 1)</b>	$q = q_e \left( \frac{t}{t + K_E} \right)$	$\frac{1}{q} = \left( \frac{K_E}{q_e} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$
<b>Esquivel model (type 2)</b>	$q = q_e \left( \frac{t}{t + K_E} \right)$	$\left( \frac{1}{q} - \frac{1}{q_e} \right) q_e = K_E \frac{1}{t}$
<b>Pseudo-thirdorder</b>	$q = q_e \left[ 1 - \frac{1}{(1 + 2k_3 t)^{1/2}} \right]$	$\frac{1}{q^2} = \frac{1}{q_e^2} + k_3 t$
<b>Elovich (type1)</b>	$\frac{dq}{dt} = k_4 \exp(-k_5 q)$	$q = k_5 \ln(k_5 k_4) + k_5 \ln(t)$



<b>Elovich (Roginsky- Zeldovich) (type 2)</b>	$\frac{dq}{dt} = k_4 \exp(-k_5 q)$	$q = (1/k_5) \ln(k_5 k_4) + (1/k_5) \ln(t)$
---	------------------------------------	---

## **CHAPITRE III**

### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAU**

Rappelant que l'objectif de notre travail est l'élimination de deux colorants synthétiques carmin d'indigo et rhodamine( B) par l'adsorption. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un secoueur.

### **III-1.Préparation du bio-adsorbant**

#### **III-1-1.Préparation de plante brute**

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

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

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

#### **III-1-2.Activation du bio-adsorbat par voie chimique suivit d'une calcination**

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation de la plante brute, physique et chimique. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du plante se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre la plante de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique. Les agents activant utilisés sont un sel ( $ZnCl_2$ ), un acide ( $H_3PO_4$ ) et une base (KOH).et calcination

##### **III-1-2-1.Activation avec le chlorure de zinc( $ZnCl_2$ )**

Pour l'activation avec  $ZnCl_2$ , 10 g de l'échantillon brut est mélangés avec 10 g de chlorure de zinc, puis on verse quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène, Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C.

On prend 20 g de l'échantillon activé par  $ZnCl_2$  est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température à 450 °C pendant une durée de 1 h et 30 min, Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le Ph neutre. Le produit est ensuite séché à 100 °C pendant 24 h

### **III-1-2-2.Activation avec l'hydroxyde de sodium(KOH)**

Pour l'activation avec KOH, 10 g de l'échantillon brut est été mélangé avec 5 g de hydroxyde de Potassium en versant quelque goutte de l'eau distillé jusqu'à obtenir un mélange homogène, Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100 °C.

On prend 10 g de l'échantillon activé par KOH est mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température à 450 °C pendant une heure (1 h 30 min),Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le Ph neutre. Le produit est ensuite séché à 100 °C pendant 24 h.

### **III-1-2-3.Activation avec l'acide phosphorique(HPO4)**

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 10 g de l'échantillon brute est mélangé avec 120 ml de la solution de H3PO4 (85 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 1 h.

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

### **III-1-3.Preparation du bio-adsorbons uniquement par calcination**

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

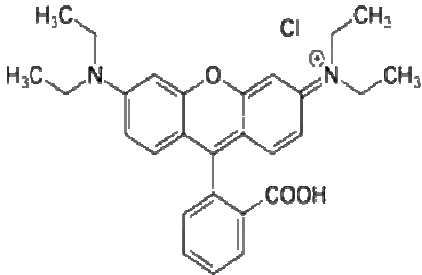
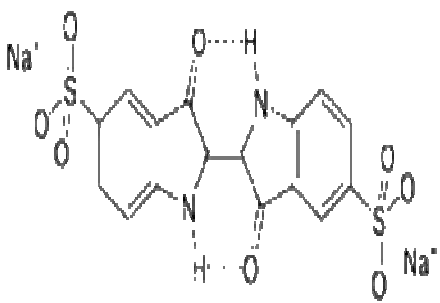
Le produit obtenu après calcination est un mélange de poudre noire riche en carbone

### **III-2.Choix des polluants organiques**

Pour évaluer l'efficacité de ce nouveau biosorbant préparés à partir d'un déchet végétale dans le domaine de traitement des eaux usées, deux colorants basique et acide ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du Rhodamine( B) et Le Carmin d'indigo

Les principaux caractéristiques de ces deux colorants sont regroupés dans le Tableau III.1

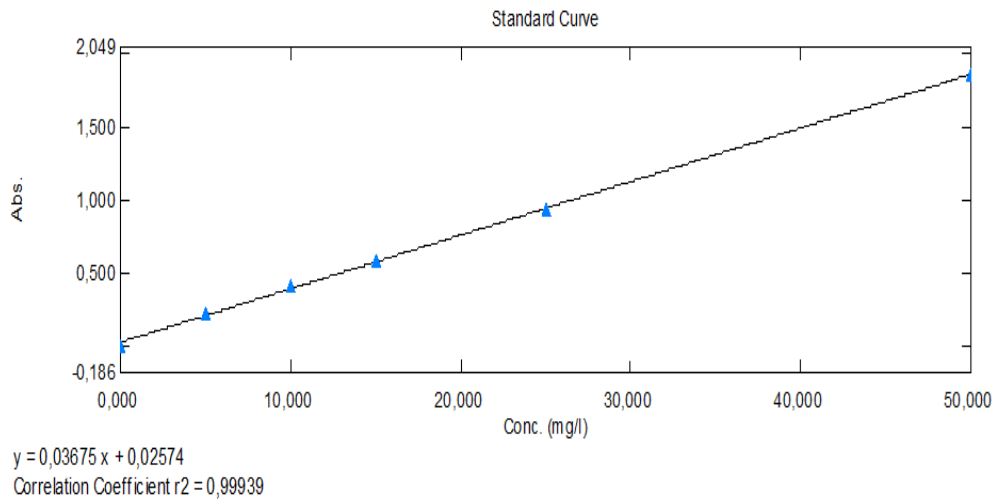
**Tableau III.1 : Propriétés des colorants utilisés**

Colorant	Rhodamine( B)	carmin d'indigo
Structure Chimique		
Formule Chimique	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
Masse molaire	479,01 g/mol	466,353 g/mol
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	554	609

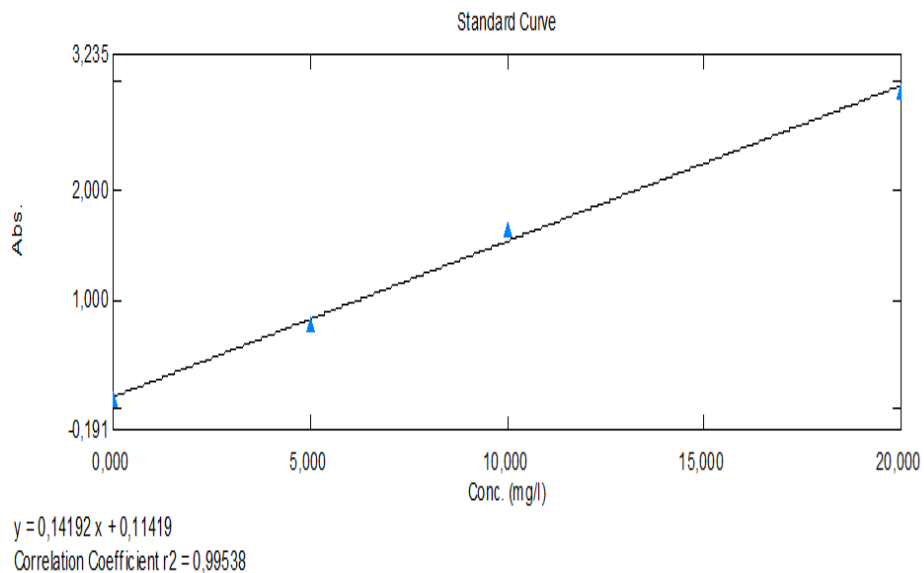
### **III-3.Préparation et étalonnage des solutions**

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, cette solution nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible.

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption sont : 554 et 609 nm, respectivement pour le rhodamine(B) et carmin d'indigo. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions de concentrations en colorant allant de 0 à 100 mg/l qui ont été diluées par la suite 10 fois pour vérifier la loi de Beer-Lambert. Les courbes d'étalonnage des deux colorants sont montrées sur la figure III-1et III-2.



**Figure III-1. Courbe Etalonnage IC**



**Figure III-2.courbe étalonnage Rh B**

#### **III-4.Procèdure et protocole**

Nous avons présentons ont éléments effectué en mode batchentre autre : pH, la vitesse d'agitation, concentration initiale du soluté, lamasse de l'adsorbant, latempérature.

Les expériences expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un secoueur, pour chaque colorant Rh B, IC, nous avons traité des volumes de solution identiques (25ml) et de concentrations en colorant égales à 20mg/ L [29].

La cinétique d'adsorption a été suivie pendant 3 heures pour le bio adsorbant brut et 2 heures pour les bio adsorbant activées et calcinées avec une vitesse d'agitation de 400 tour/min à température ambiante

La quantité ( $Q_e$ ) de colorant adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante:

$$Q_e = (C_o - C_r).V/m$$

Avec

$Q_e$  : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g),

$C_o$  : concentration initiale du colorant (mg/L),

$C_r$  : concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L),

$V$  : volume de la solution (L) ;  $m$  : masse de l'adsorbant (g).

#### **III-4-1. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption**

L'influence de la vitesse d'agitation a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Le volume de la solution colorée est de 25 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,05g,
- La vitesse d'agitation 100 à 400 tour/min,

#### **III-4-2. Influence temps de contact**

L'influence des temps de contact a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Le volume de la solution colorée est de 25 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,05g,
- Temps de contact allant de 0 min jusque 180 min (0,5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180).

### **III-4-3.Influence du pH**

L'influence du pH a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Le volume de la solution colorée est de 25 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,05g,
- pH varie entre 2, 4, 6, 8, 10,12.

### **III-4-4.Influence de la concentration initiale de colorant**

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

- Le volume de la solution colorée est de 25 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,05g,
- Les concentrations choisies sont : 5, 10,20, 30, 40, et 50 mg/L.

### **III-4-5Influence de la quantité initiale de biomasse**

L'influence de la masse de bio-adsorbant a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- Le volume de la solution colorée est de 25 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,05g
- Les masses de la biomasse utilisées sont 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2, et 3 g.



### **III-4-6. Influence de la température:**

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

- Le volume de la solution colorée est de 25 ml,
- Concentration de la solution est de 20 mg/l,
- Température ambiante,
- La masse du bio-adsorbant est de 0,05g
- La température a été variée entre 20 à 80 C°

### **III-5. Caractérisation des bio-adsorbants**

#### **III-5-1. Le pH de point de charge nulle (pHpzc)**

Le pH<sub>pzc</sub> 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[30]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> est préparé solution KNO<sub>3</sub> et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On prend 25 ml de la solution ajuster et ajoute ensuite à chaque flacon 0.05 g 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. On porte sur un graphe  $pH = f(pH_i)$  où  $pH = (pH_f - pH_i)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

La nature de la plante peut être acide, neutre ou basique selon le pH<sub>pzc</sub> et le pH<sub>pzc</sub> dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH<sub>pzc</sub> est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels.

### **III-5-2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

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

On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [31]:  $\lambda = 2d \sin \theta$

Où :

$\lambda$ : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$ ),

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractant,

$\theta$ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant,

Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°

### **III-5-3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

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

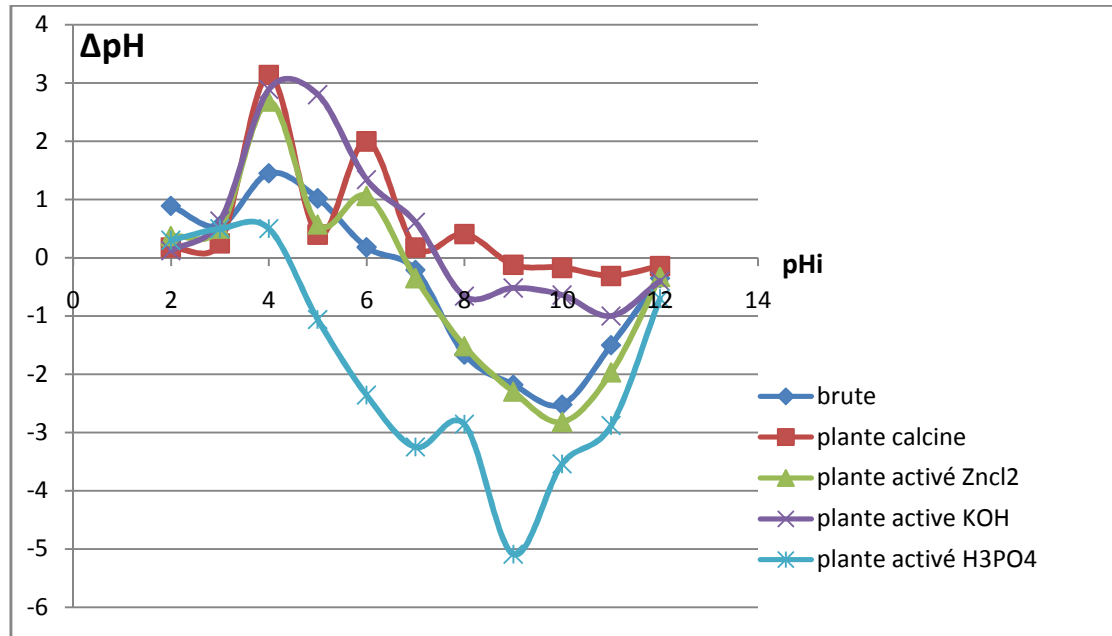


**Chapitre IV**  
**Résultats et discussion**

## IV-1.les caractérisation des adsorbants

### IV-1-1.Le pH de point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) pour les différents bio-adsorbants

Les résultats du pH isoélectrique (pH<sub>pzc</sub>) des différents adsorbants sont présentés dans les figures IV-1



**Figure IV- 1 : point de charge zéro sur les différents adsorbants.**

Les valeurs des points isoélectriques de différents supports sont représentées dans le tableau IV-1

**Tableaux IV- 1.Les points isoélectriques des différents bio-adsorbants.**

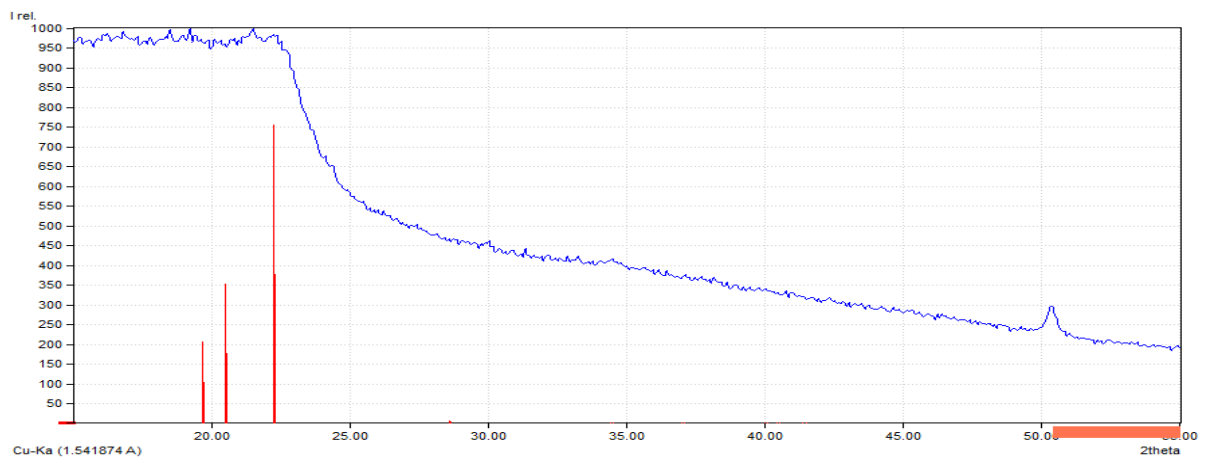
Adsorbants	pH <sub>pzc</sub>
RR brute	6,77
RR calciné	8,88
Act KOH	7,94
Act Zncl <sub>2</sub>	6,80
Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,5

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

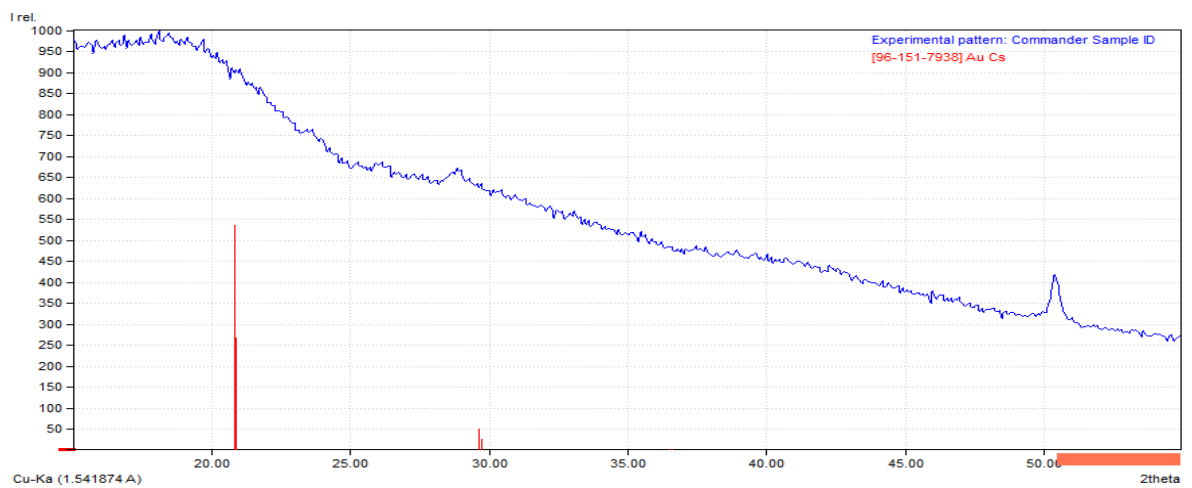
☞ pH<sub>pzc</sub> pour Act KOH et calciné est légèrement basique,

☞ pH<sub>pzc</sub> pour RR brute , Act Zncl<sub>2</sub> et acr H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est légèrement acide .

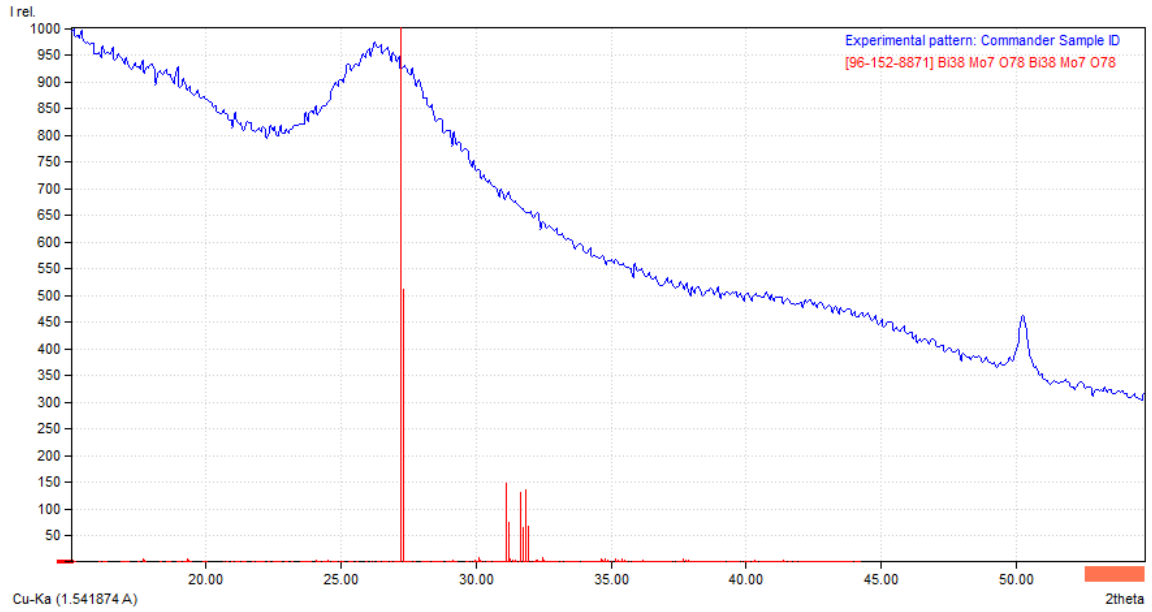
### IV-1-2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)



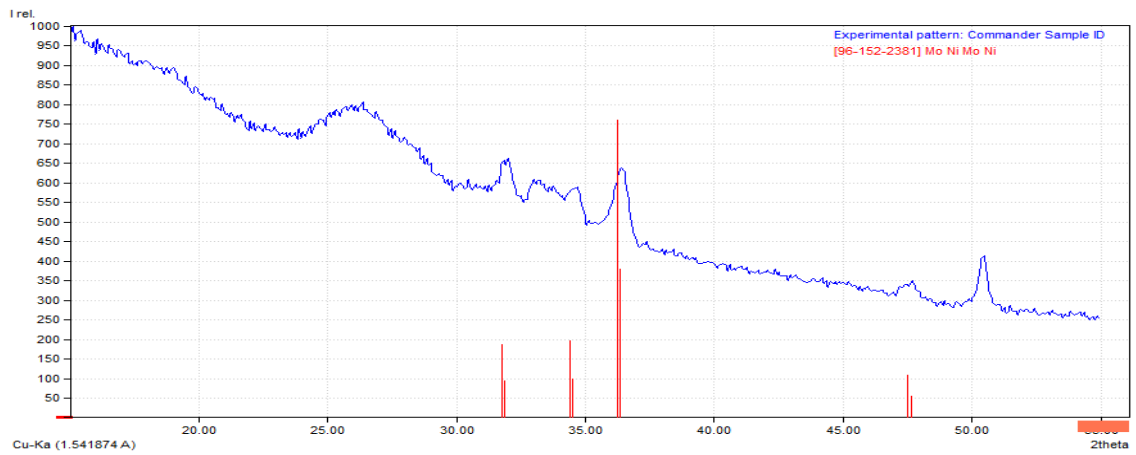
**Figure IV-2: Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante bruts.**



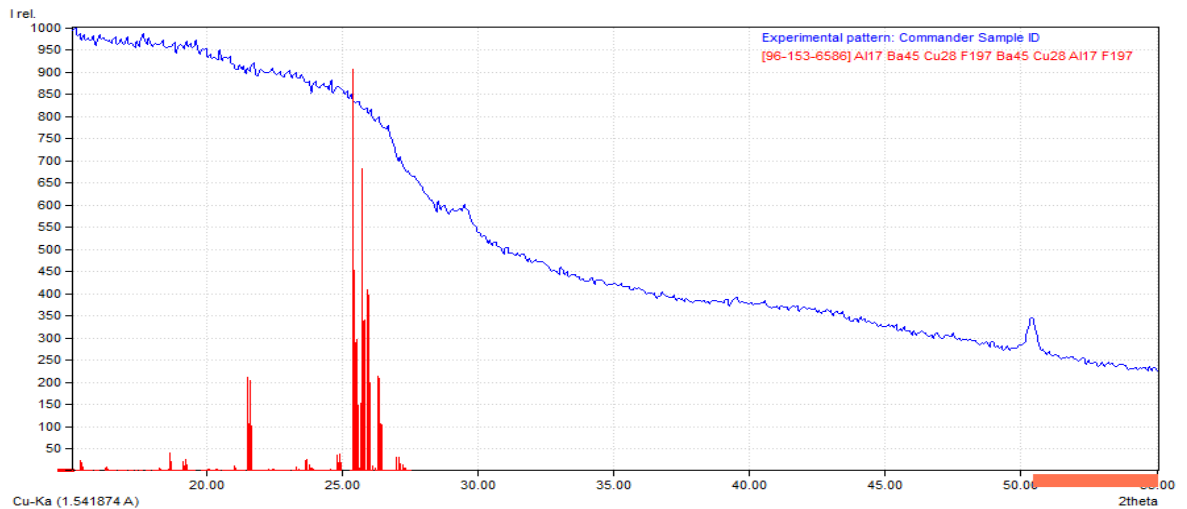
**Figure IV-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante calciné.**



**Figure IV-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante Act  $H_3PO_4$ .**



**Figure IV-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act  $ZnCl_2$ .**



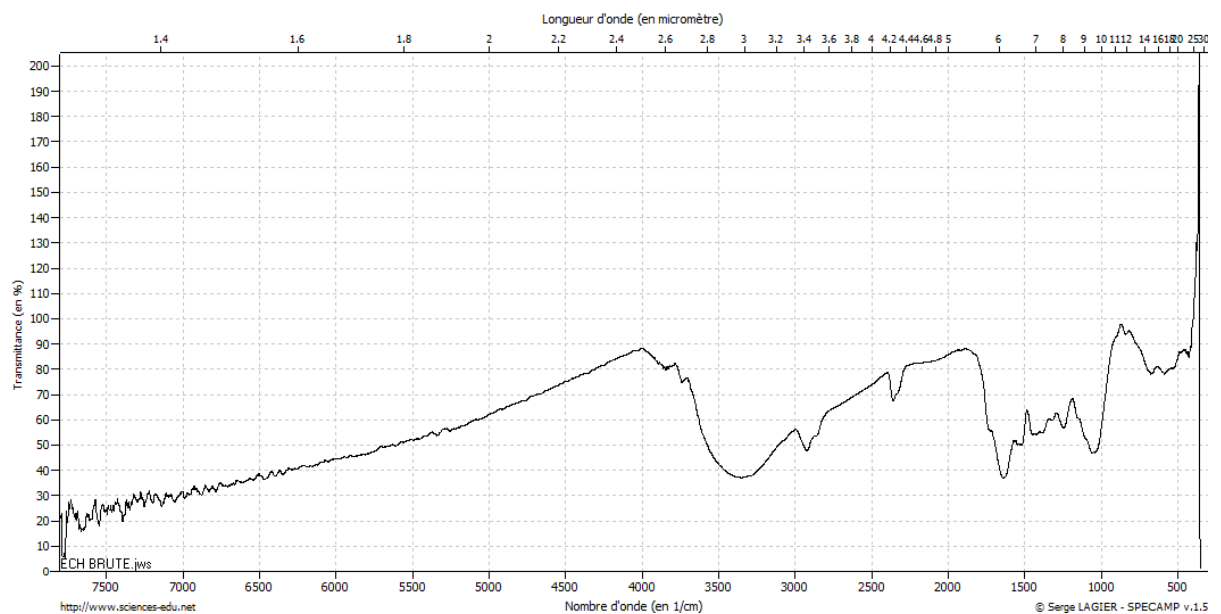
**Figure IV-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la plante act  $KOH$ .**

Les figures (IV-2, IV-3, IV-4, V-5, IV.6) montrent en générale une structure amorphe des adsorbants RR brute, RR calcine, Act KOH et Act H<sub>3</sub>po<sub>4</sub> et une faible cristallinité d'adsorbant Act Zncl<sub>2</sub> dans l'angle 36.42°.

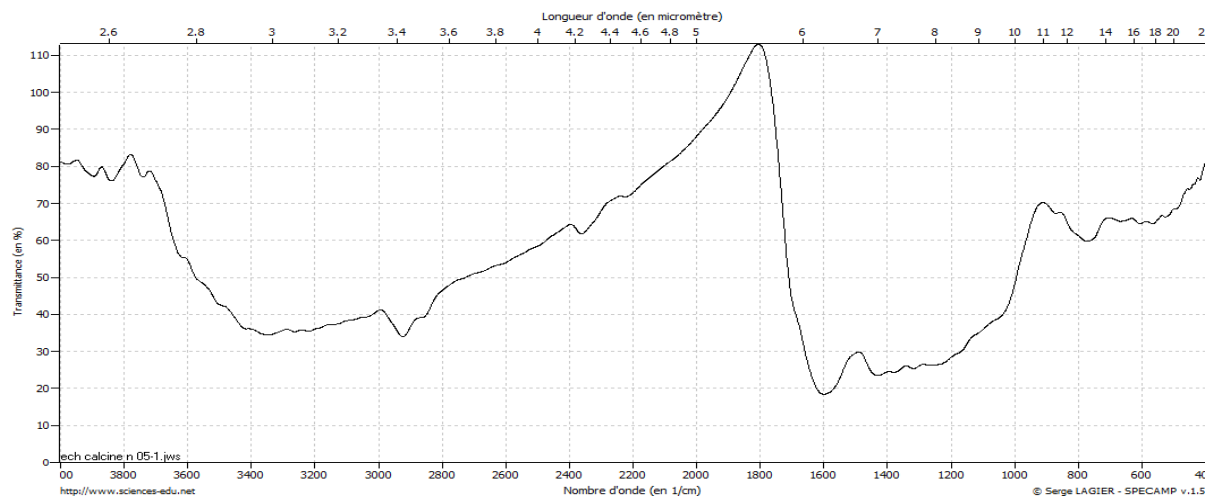
#### **IV-1-2. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)**

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

Les spectres d'analyse par infra rouges des différents adsorbants sont représentés sur les Figures (IV-7 a IV-11).

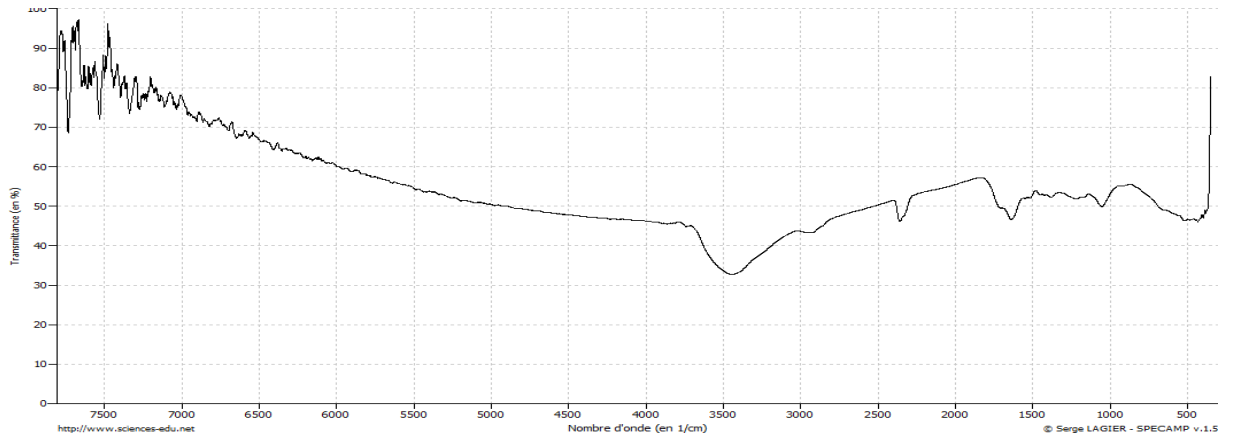


**Figure IV-7 : Spectres infra rouge de RR brute.**

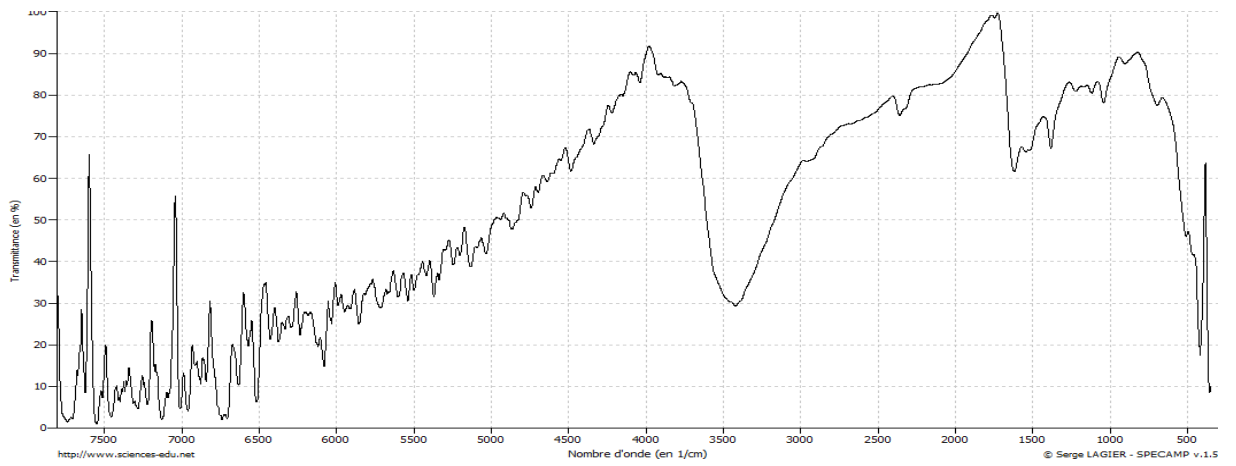


**Figure IV-8 : Spectres infra rouge de RR calciné.**

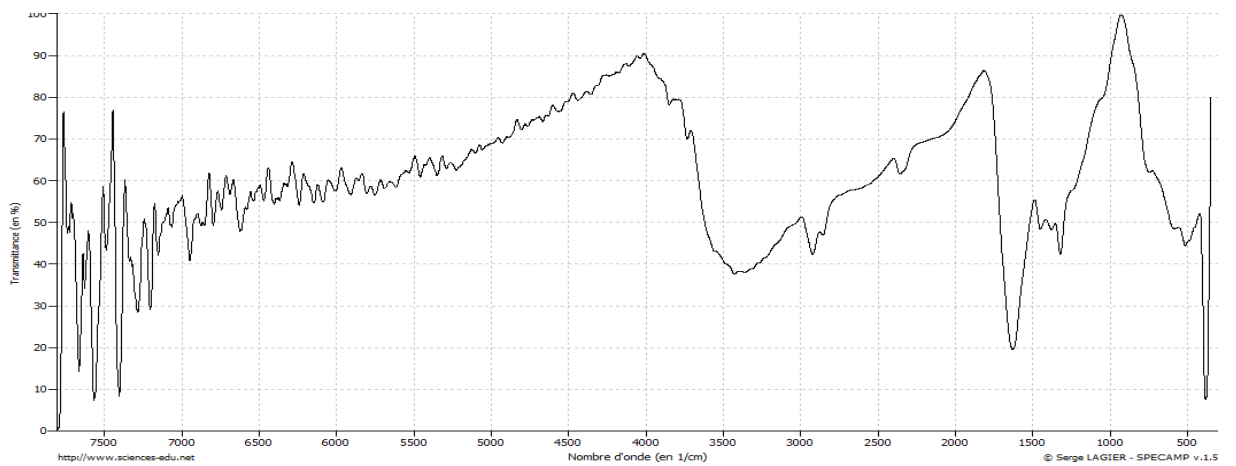




**Figure IV-9 : Spectres infra rouge de act  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .**



**Figure IV-10 : Spectres infra rouge de act  $\text{ZnCl}_2$ .**



**Figure IV-11 : Spectres infra rouge de act  $\text{KOH}$ .**

Les différents groupements et les différentes vibrations sont représentés dans le tableau IV-2

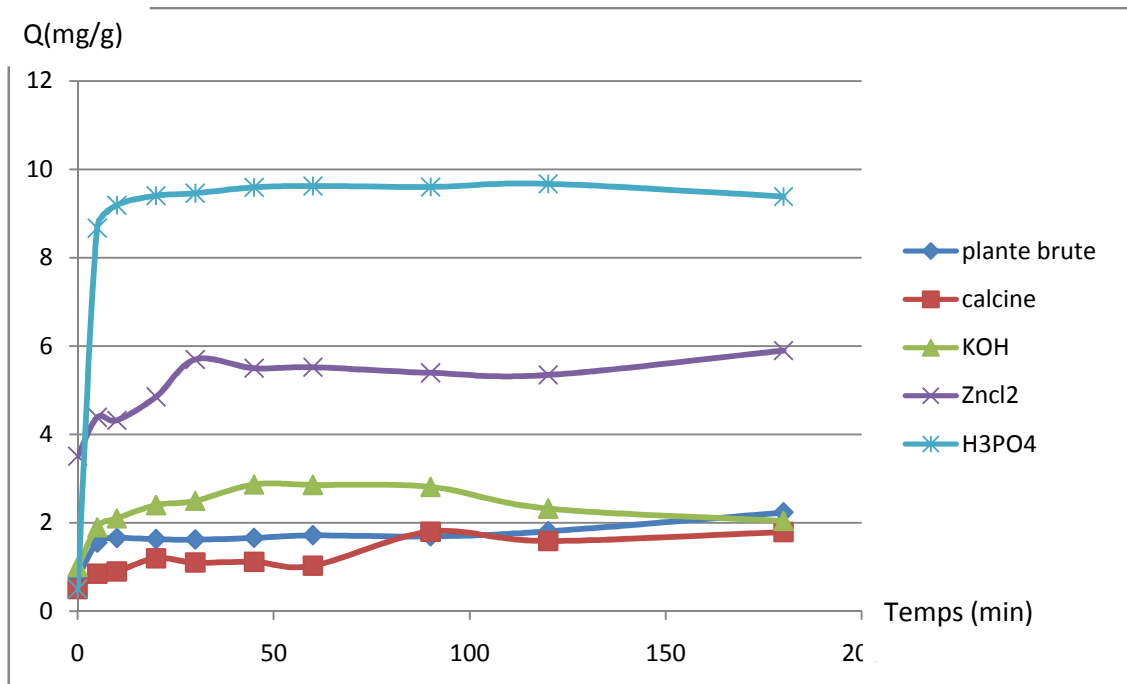
**Tableau IV-2. Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents adsorbants.**

Adsorbants	Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm-1)	Intensité
RR brute	Amine primaire	N-H	3300 – 3500	Moyenne
	Aromatiques	C = C	1559 - 1842	Moyenne
RR calciné	Aromatiques	C = C	1600	Moyenne
	CH <sub>2</sub> –(alcane)	C-H	2925	Fort
ActH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Nitriles	C≡N	2248 – 2210	Moyenne a fort
	Ethers	C-O-C	1051 - 1300	Fort
Act KOH	Alcools et phénol	-C-OH	3300 – 3600	Fort et large
	Aromatiques	C = C	1600	Moyenne
Act ZnCl <sub>2</sub>	Aromatique	C = C	1600 – 1580	Moyenne
	Amine primaire	N-H	3500 - 3000	Moyenne

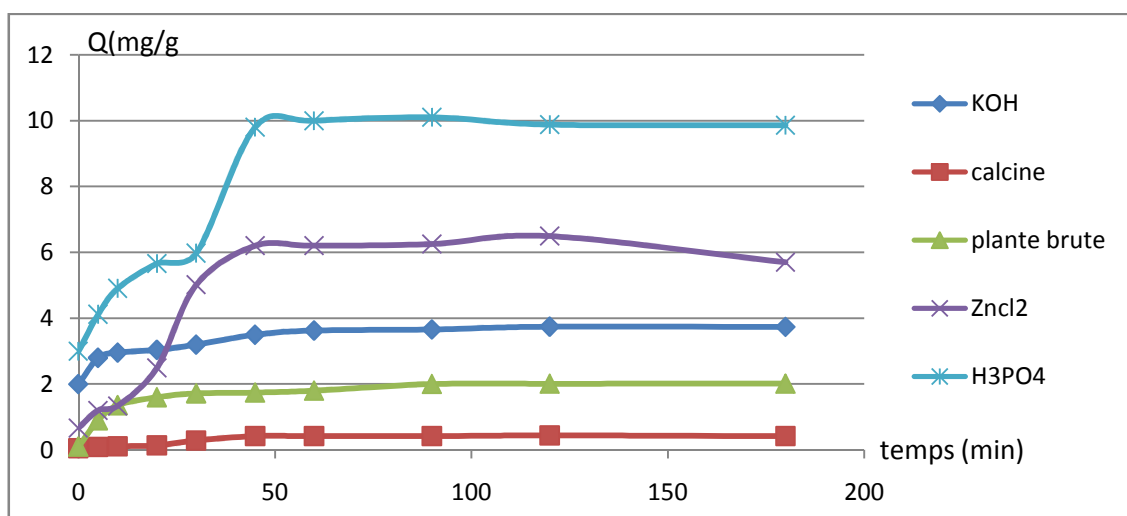
## IV-2. Influence des paramètres physicochimiques

### IV-2-1. Effet du temps de contact sur l'adsorption de RhB et IC sur les différents adsorbants

Pour comparer entre les différents adsorbants, on a représenté sur la figure VI.10 les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du (IC) et du (RhB) sur les échantillons Brute, Calciné, Activé ( $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ).



**Figure IV-12** Influence du temps de contact sur l'adsorption du IC sur les différents adsorbants.



**Figure IV-13** Influence du temps de contact sur l'adsorption du Rh B sur les différents adsorbants.

Les valeurs du temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption des colorants IC et Rh B sur les différents bios adsorbants sont représentées dans le tableau IV-3

**Tableaux IV-3. Temps de contact optimal des colorants IC et RhB sur les différents adsorbants**

Colorants	Rhodamine(B)	Carmin d'indigo
Adsorbants	Temps pseudo-équilibre.	
RR brute	60	20
RR calciné	50	120
Act KOH	90	45
Act ZnCl <sub>2</sub>	45	40
Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45	40

Pour le IC, le temps d'équilibre est :

- Plus long (120 min) pour RR calciné,
- Moyen (40 et 45min) pour Act ZnCl<sub>2</sub> et Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et Act KOH
- Très court (20 min) pour RR brute.

Pour le RhB, le temps d'équilibre est :

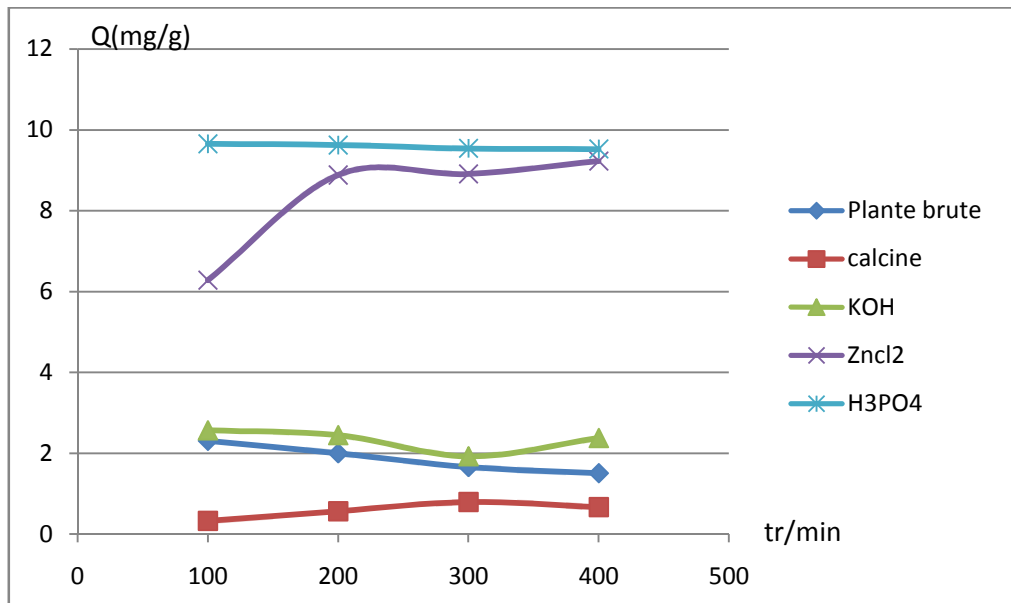
- Plus long (90min) pour RR Act KOH,
- Moyen (50 et 60 min) pour RR calciné et RR brute,
- Très court (45min) pour Act ZnCl<sub>2</sub> et Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

En conclusion, le temps d'équilibre pour IC est plus grand que pour RhB.

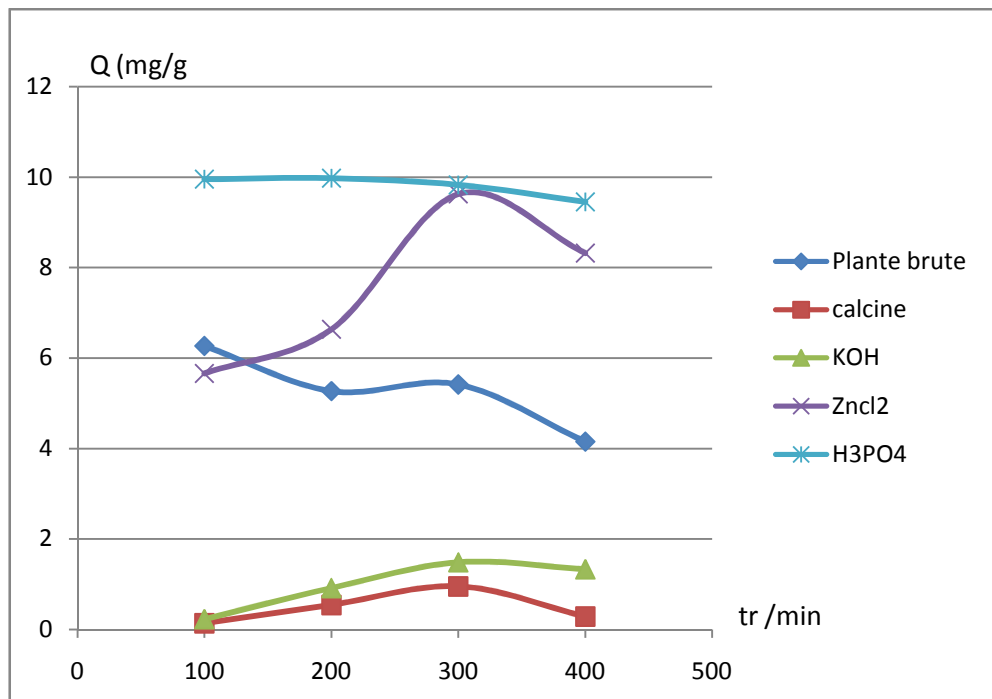
Ceci est dû probablement à la différence de taille entre les deux colorants (recherche diamètre cinétique).

#### **IV-2-2. Influence de la vitesse d'agitation**

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du IC et du Rh B sur les différents bio-absorbants plante brute, calciné et activée ( Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Act ZnCl<sub>2</sub>, Act KOH ) est représenté sur les figures (Figure IV-4 et Figure IV-5)



**Figure IV-14: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants**



**Figure IV-15: Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.**

Les valeurs vitesse optimale d'agitation de différents supports sont représentées dans le tableau IV-4

**Tableaux IV-4.Vitesse d'agitation optimal des colorants IC et Rh B sur les différents adsorbants**

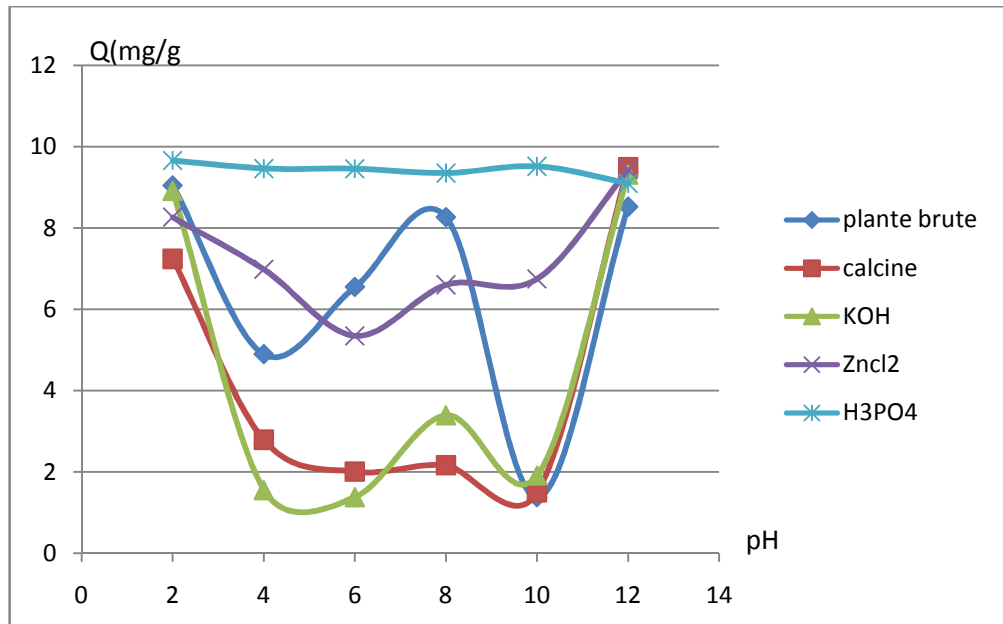
Colorants	Rhodamine(B)	Carmin d'indigo
Adsorbants	Vitesse d'agitation optimale	
RR brute	100	100
RR calciné	300	300
Act KOH	300	100
Act Zncl <sub>2</sub>	300	100
Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	100

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que :

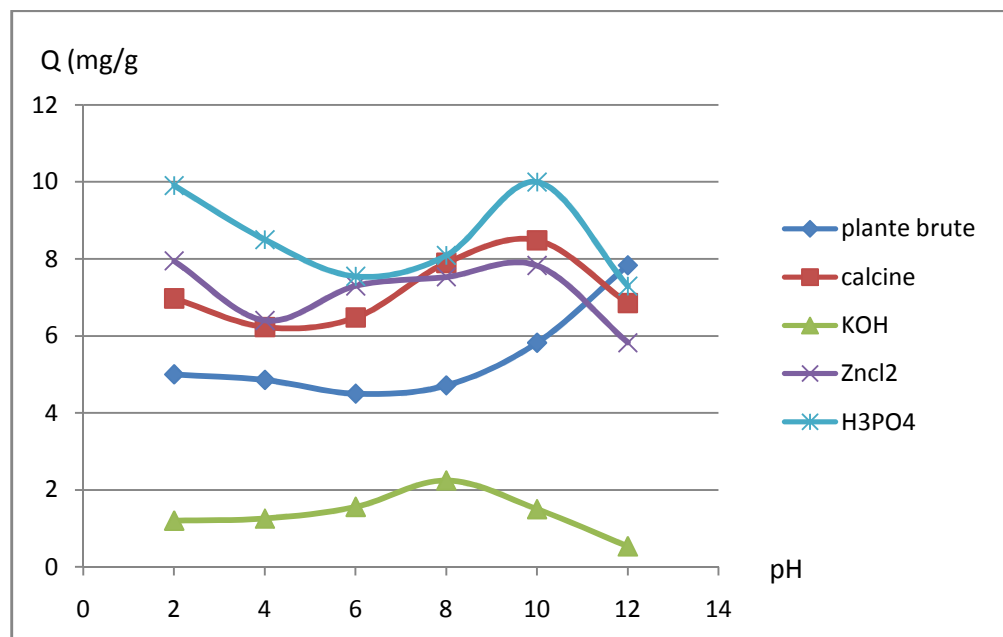
- Pour le IC, la vitesse optimal :
  - 300 tr/min pour RR calciné et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
  - 100tr/min pour RR brute, Act KOH, Act Zncl<sub>2</sub>, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
- Pour le Rh B la vitesse optimal :
  - 300 tr/min pour RR calciné, Act KOH, Act Zncl<sub>2</sub>,
  - 100 tr/min pour RR brute ET Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### **IV-2-3.Influence du pH:**

L'effet du pH sur l'adsorption du IC et du Rh B sur les différents bio-absorbants (plante brute, calciné et activée ( Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Act ZnCl<sub>2</sub>, ActKOH) ) est représenté sur les figures (Figure IV-6 et Figure IV-7).



**Figure IV-16: Influence du pH sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.**



**Figure IV-17: Influence du pH sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.**

Les valeurs pH optimal de l'adsorption de différents supports sont représentées dans le tableau IV-5.

**Tableaux IV-5. pH optimal des colorants IC et Rh B sur les différents adsorbants.**

Colorants	Rhodamine( B)	Carmin d'indigo
Adsorbants	pH optimal	
RR brute	12	2
RR calciné	10	12
Act KOH	8	2
Act Zncl <sub>2</sub>	2	12
Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	2

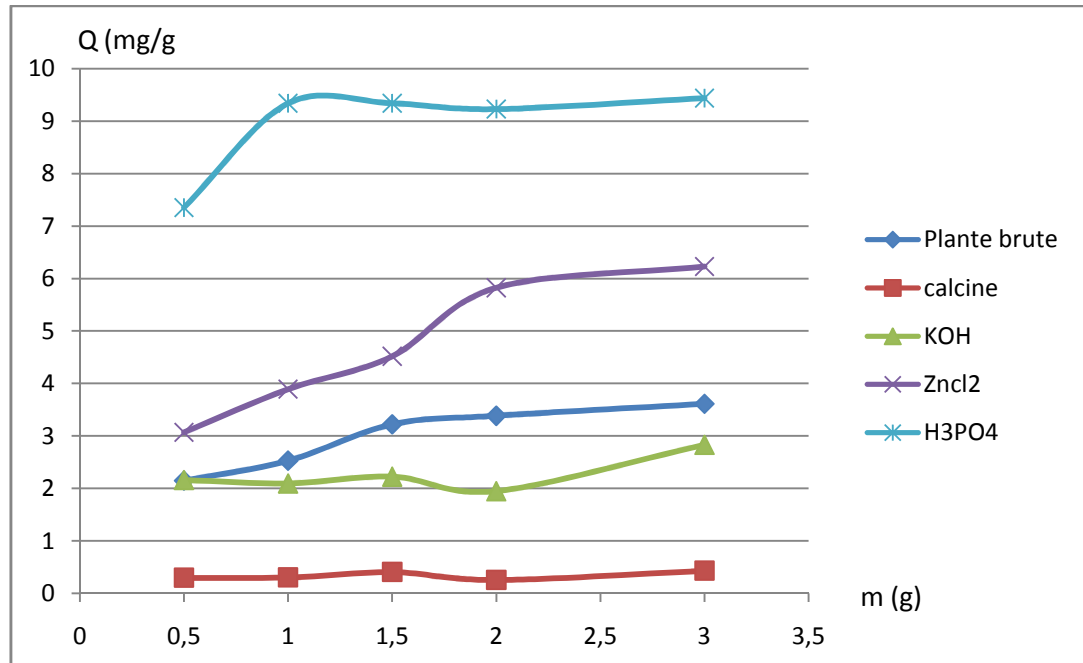
Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

- Pour le IC, le pH optimal :
  - 12 pour RR calciné et Act Zncl<sub>2</sub>,
  - 2 pour RR brute, Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
- Pour le Rh B le pH optimal :
  - 12 pour RR brute,
  - 10 pour RR calciné et Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
  - 8 pour Act KOH,
  - 2 pour Act Zncl<sub>2</sub>.

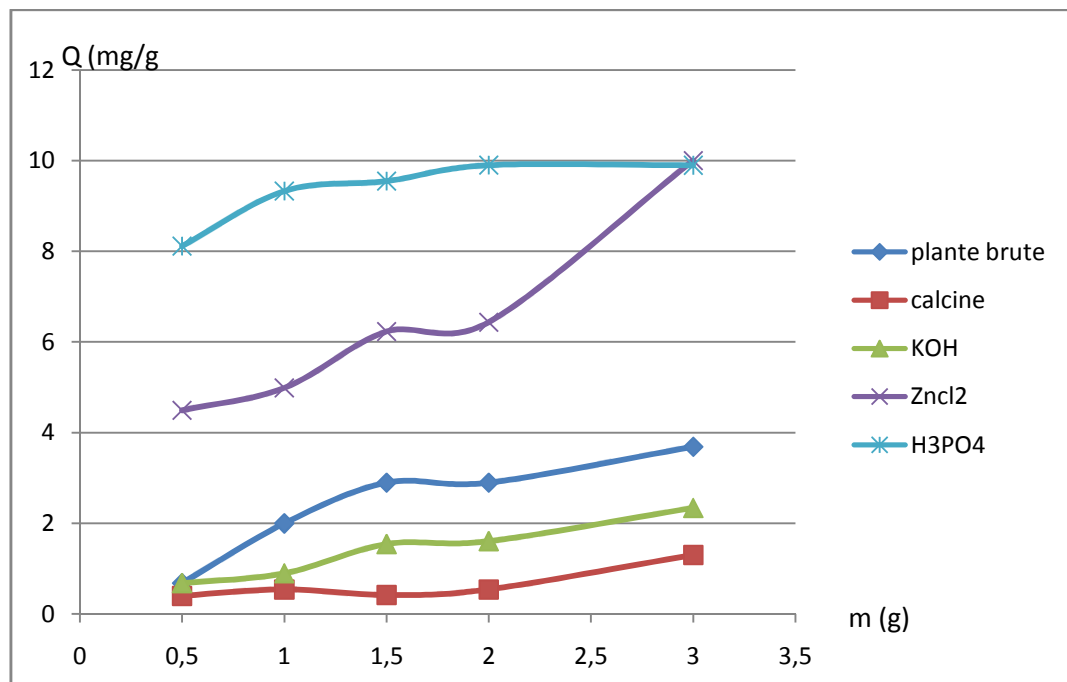


#### IV-2-4. Influence de la masse

L'effet des masses sur l'adsorption du IC et du Rh B sur les différents bio-adsorbants (plante brute, calciné et activée ( Act  $H_3PO_4$ , Act  $ZnCl_2$ , Act  $KOH$  ) ) est représenté sur les figures (Figure IV-8 et Figure IV-9).



**Figure IV-18: Influence des masses sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.**



**Figure IV-19: Influence des masses sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.**

Les valeurs masses optimal de l'adsorption de différents supports sont représentées dans le tableau IV-6

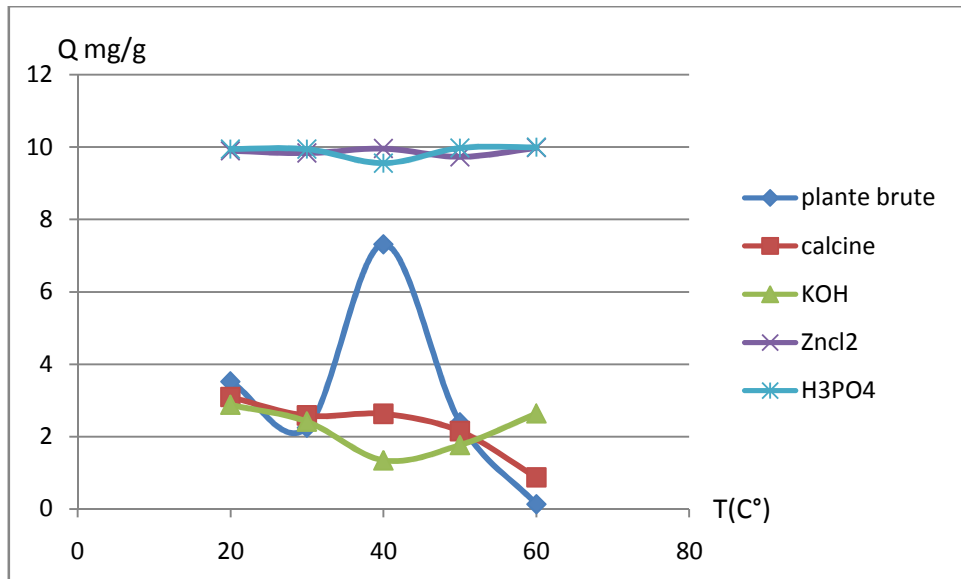
**Tableaux IV-6. Masses optimal des colorants IC et Rh B sur les différents adsorbants**

Colorants	Rhodamine( B)	Carmin d'indigo
Adsorbants	Masses optimal	
RR brute	3	3
RR calciné	3	3
Act KOH	3	3
Act Zncl2	3	3
Act H3PO4	3	3

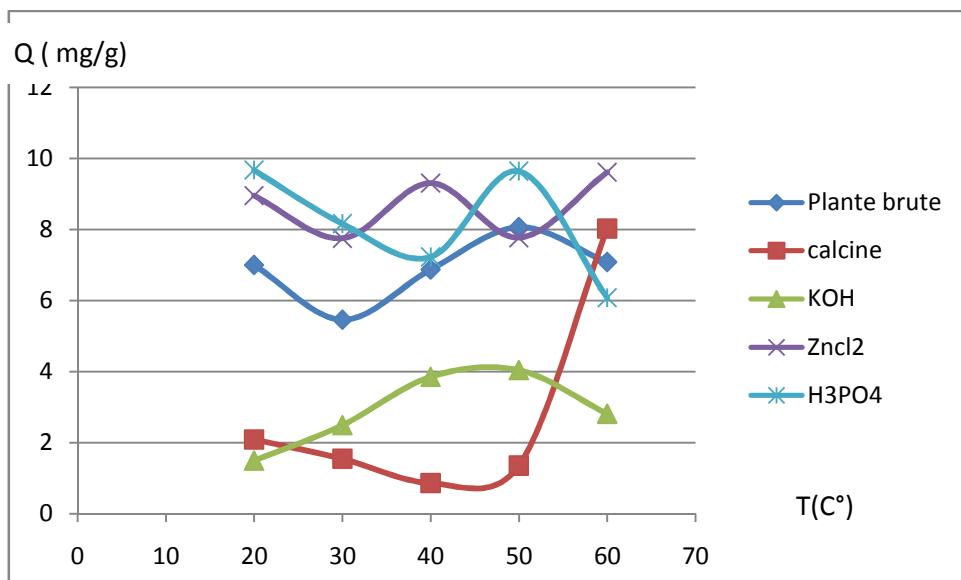
Les résultats représentés sur les figures IV-8 et figure IV-9 montrent que l'augmentation de la masse de l'adsorbant fait augmenter la capacité d'adsorption pour des colorants. Ceci signifié que l'augmentation de la masse du support a entraîné un accroissement sensible de la vitesse d'adsorption. Ce fait pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat (une plus grande disponibilité de sites de fixation). Dans la suite de notre travail on prend une masse d'adsorbants de 3 g.

#### **IV-2-5. Influence de la température**

L'effet de température sur l'adsorption du IC et du Rh B sur les différents bio-adsorbants (plante brute, calciné et activée ( Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Act ZnCl<sub>2</sub>, ActKOH) ) est représenté sur les figures (Figure IV-10 et Figure IV-11).



**Figure IV-20: Influence de la température sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.**



**Figure IV-21: Influence de la température sur l'adsorption de Rh B sur les différents adsorbants.**

Les valeurs température optimal de l'adsorption de différents supports sont représentées dans le tableau IV-7.

**Tableaux IV-7.1a température optimal des colorants IC et Rh B sur les différents adsorbants.**

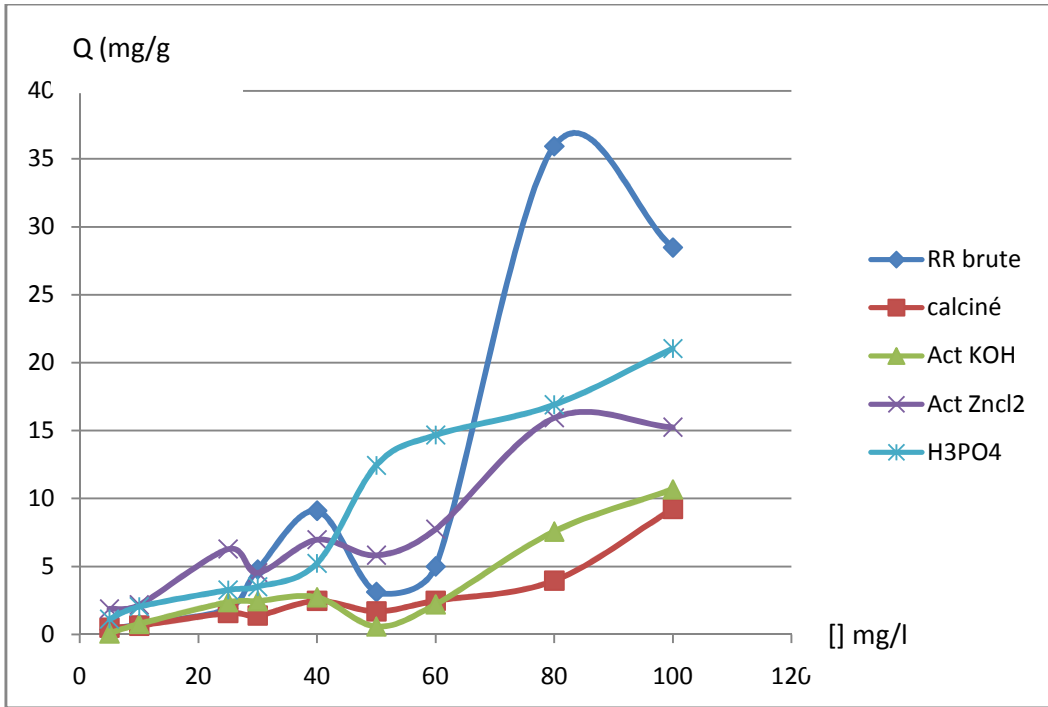
Colorants	Rhodamine( B)	Carmin d'indigo
Absorbants	T(C°)	
RR brute	50	40
RR calcine	60	20
Act KOH	50	60
Act Zncl2	60	60
Act H3PO4	50	60

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

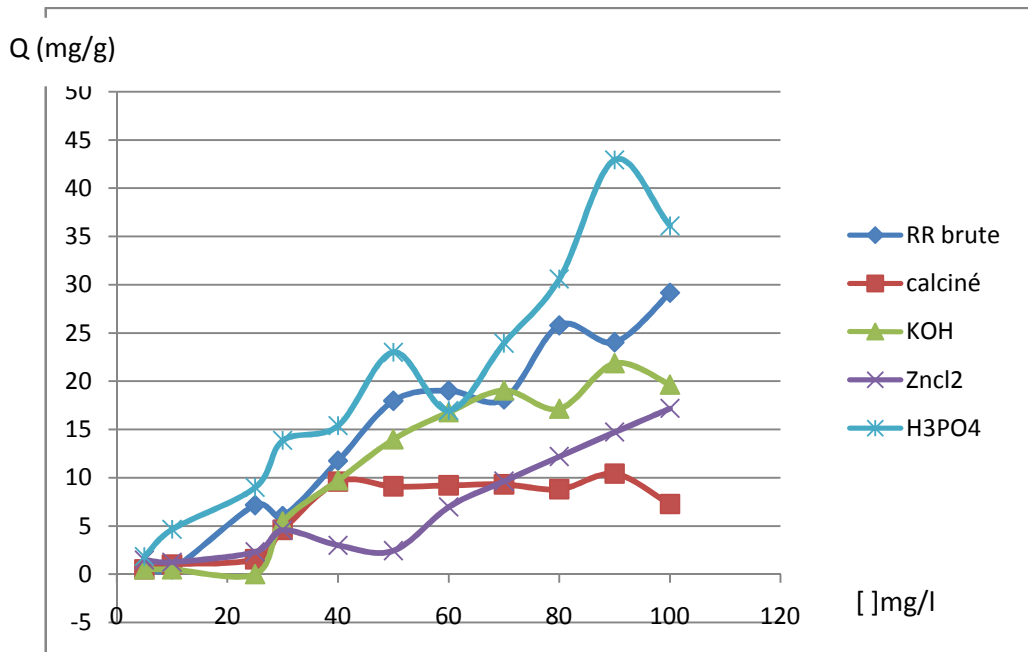
- Pour le IC, la température optimal :
  - 60 pour RR Act Zncl<sub>2</sub>, Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
  - 40 pour RR brute,
  - 20 pour RR calcine.
- Pour le Rh B la température optimal :
  - 60 pour RR calciné, et Act Zncl<sub>2</sub>,
  - 50 pour RR brute, Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### **IV-2-6. Effet de la concentration initiale :**

L'effet de concentration sur l'adsorption du IC et du Rh B sur les différents bio-adsorbants (plante brute, calciné et activée ( Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Act ZnCl<sub>2</sub>, ActKOH) ) est représenté sur les figures (Figure IV-12 et Figure IV-13).



**Figure IV-22 : Influence de la concentration sur l'adsorption de IC sur les différents adsorbants.**



**Figure IV-23 : Influence de la concentration sur l'adsorption du Rh B sur les différents adsorbants.**

Les valeurs concentration optimal de l'adsorption de différents supports sont représentées dans le tableau IV-8.

**Tableaux IV-8. Concentration optimal des colorants IC et Rh B sur les différents adsorbants.**

Colorants	Rhodamine( B)	Carmin d'indigo
Absorbants	Concentration optimal (mg/l)	
RR brute	100	80
RR calcine	40	100
Act KOH	80	100
Act Zncl2	100	100
Act H3PO4	80	100

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

- Pour le IC, la concentration optimal :
  - 100 mg/l pour RR calciné , Act Zncl<sub>2</sub>, Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
  - 80 mg/l pour RR brute.
- Pour le Rh B la concentration optimal :
  - 100 mg/l pour RR brute et Act Zncl<sub>2</sub>,
  - 80 mg/l pour Act KOH, Act H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
  - 40 mg/l pour RR. Calciné.

### **IV-3.Modélisation des isothermes d'adsorption**

Dans cette partie de modélisation les modèles de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux en utilisons le logiciel l'origine 8 et Excel Celui-ci, nous a permis en effet d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

### IV-3-1.Isotherme de Langmuir

**Tableau IV-9. Les paramètres du modèle de Langmuir sur différents adsorbants des colorants IC et RhB.**

colorants		Les paramètres	RR brute	RR calcine	Act KOH	Act Zncl <sub>2</sub>	Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Carmin d'indigo	Linear	qm (mg/g)	4,203446	3,70	0,718	7,1479	16,3666
		K (L/mg)	0,02087	0,03554	0,0235	0,2672	0,02611
		R <sup>2</sup>	0.745	0.8949	0.7623	0.666	0.9328
	Non linear	qm (mg/g)	10,725	2,65	46563,28	76,628	33139,6
		K (L/mg)	9,1E-01	-1,2E+45	2E-06	3,58E-03	1,06E-05
		R <sup>2</sup>	0,004	-6,36	0,6	0,69	0,82052
Rhodamine ( B)	Linear	qm (mg/g)	10,9170	33,67003	0,1333	5,165	30,581
		K (L/mg)	0,01529	0,003682	-0,7979	0,153	0,1704
		R <sup>2</sup>	0,4608	0.9543	0.0009	0.460	0.6253
	Non linear	qm (mg/g)	137,357	10,47262	0,7085	44486,29	30,181
		K (L/mg)	5,80E-03	4,48E-02	3,41E-05	4,56E-06	4,57E-01
		R <sup>2</sup>	0,77	0,51	0,983	0,75	0,42

### IV-3-2Isotherme de Freundlich

**Tableau IV-10. Les paramètres du modèle de Freundlich sur différents adsorbants des colorants IC et RhB.**

colorants		Les paramètres	RR brute	RR calcine	Act KOH	Act Zncl <sub>2</sub>	Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Carmin d'indigo	Linear	K	0,388757	7,37945	0,0307	1,4641	2,838285
		n	0,808	0,7925	1,210	0,4877	0,9601
		R <sup>2</sup>	0.2054	0.8268	0.762	0.7496	0.8354
	Non linear	K	8,63673	-4,4E+16	1,68E-05	0,6292	0,19889
		n	21,02318	2,65	0,32603	1,3476	0,86713
		R <sup>2</sup>	0,001	-4,4	0,075	0,71	0,83
Rhodamine(B)	Linear	K	11,261614	4,9057108	57,5181184	0,493960	6,0732871
		n	1,597	0,8979	1,7635	0,7147	0,512
		R <sup>2</sup>	0,7166	0.7181	0.34	0.6848	0.5015
	Non linear	K	0,89462	1,23246	0,62037	2,30E-04	11,80864
		n	1,09235	2,26851	1,12653	0,37217	3,67184
		R <sup>2</sup>	0,76	0,44	0,7	0,88	0,32

Dans cette partie de modélisation, les modèles issus de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour modélisés nos résultats expérimentaux.

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R<sup>2</sup> sont différentes. Visiblement, c'est le modèle Langmuir qui semble s'approcher des résultats expérimentaux.



### IV-3.la cinétique d'adsorption

**Tableau IV-11. Constantes cinétiques d'adsorption de(IC) et (RhB) pour le modèle du pseudo-premier (type1)**

Colorants		Les paramètres	RR brute	RR calcine	Act KOH	Act Zncl2	Act H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Carmin d'indigo	Linear	qe	2,109	1,837559	2,142704	5,78368	9,487
		K	0,06188	0,036714	0,08670	0,063986	0,544
		R2	0,973	0,9413	0,9771	0,9961	0,999
		Erreur ARE	0,21	0,22	0,27	0,5	0,11
		model	Pseudo-second ordre(Type1)				
Rhodamine ( B)	Linear	qe	3,79650	3,792188	2,070822	6,724949	10,5263
		K	0,08923	0,08987	0,090188	0,0092910	0,01056
		R2	0,9992	0,9983	0,998	0,9384	0,9854
		Erreur ARE	0,24	0,81	0,37	0,49	0,40
		model	Pseudo-second ordre(Type1)				

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le modèle de la Cinétique du pseudo deuxième ordre (type 1) est le plus adéquat, car les valeurs du coefficient de régression  $R^2$  obtenus varient ( $0,993 \leq R^2 \leq 0,999$ ) pour les deux colorants IC et Rh B respectivement.

## INTRODUCTION GENERALE

Actuellement plusieurs types d'industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits y compris l'industrie textile.

Annuellement, plus de 7 tonnes de ces colorants sont produites à l'échelle mondiale. Il est estimé que 10 à 15 % de ces composés chimiques sont déchargés dans les effluents de l'industrie textile. La plupart des colorants sont conçus pour être récalcitrants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants. En outre, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et possède un effet néfaste sur photosynthèse.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à des matériaux naturels d'origine végétale tels que la plante *Rétama Raetam*.

L'objectif de ce travail est la valorisation plante *Rétama Raetam* pour le traitement des eaux usées issues de l'industrie textile par procédé d'adsorption.

Afin de rendre cette présentation, Notre travail est divisé en quatre chapitres :

- ✓ chapitre 1: nous présentons des généralités sur la plante *Rétama Raetam* ainsi que les colorants utilisés.
- ✓ chapitre 2 : décrit le phénomène d'adsorption
- ✓ chapitre 3 : présentons du matériel et des produits utilisés ainsi que les méthodes de préparation du support adsorbant.
- ✓ Chapitre 4 : est consacrée aux différentes techniques utilisées pour la préparation des matériaux adsorbants.

On terminera par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

## References

- [1] Zohary ;1962 .plant life of Palestine and Jordan, Michael Zohary. Ronald,New York, 1962. Science 11 may 1962: Vol.163. no.3515, p.523.DOI: 10.1126/science.136.3515.523
- [2] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [3] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris
- [4] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [5] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color
- [6]: Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Appl. Surf. Sci. 167, 51-58.(2000)
- [7] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université ChouaibDoukkali, Maroc, 2001.
- [8] H. Desoille, J. Scherrer, R.Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.
- [9] C. Bliefert, R. Perraud, «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [10] L. Hansser, «Tartrazine on trial». Fd. Chem. Toxicol. 22, 1984, 1019-1026.
- [11] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255- 270.
- [12] G. Bringmann, R. Kuhn,.Ges.Ing, 80, 1959, 115-120.
- [13] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». J. Water Wood Research.10, 1978, 926-935.
- [14] ELazzouzi., 1999 ; Rachidi., 1994 ; Mechrafi, 2002.
- [15] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427
- [16] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886

- [17] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [18] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1..
- [19]- Ch. Fourdrin, Effets d'irradiation dans les argiles. Applications environnementale et géologique, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, Janvier ( 2009).
- [20] - S . Moreau, Culture Sciences Chimie, Adsorption et Environnement. ENS,( 2003).
- [21]- N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université Skikda,( 2007)
- [22]- E. Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Mars ( 2011).
- [23]- F. Edeline, Epuration physico – chimique des eaux. Théorie et technologie, 4eme Edition, Cebedoc. SPRI. Liège, (1998).
- [24] C. E. CHITTOUR ; « Physico-chimie des surfaces : les interactions gaz-solide et liquide-solide »; Edition OPU ; (1992).
- [25] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [26] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [27] Weber W. J., McGinley R. M. and Kate L. E., «Vapour investigation of the impact of soil organic matter on the sorption and phase distribution of 20% Ethanol-blended gasoline in the vadose zone» J. Water Research., 25, 499-528, (1991).
- [28]Z.Benmaamar ,H.Hamitouche ,Removal of methylene bleu byadsorption onto cofferesdues :Kinetics and equilibrium study .the internationaljournal of Multi-disciplinary.Issue4-volume 1-october /December2016
- [29] DalilaBadisa, ZoubirBenmaamarb\*, OthmaneBenkortbia, HoucineBoutoumic, HouriaHamitoucheb, AmeleAggounc . REMOVAL OF METHYLENE BLUE BY ADSORPTION ONTO RETAMA RAETAM PLANT: KINETICS AND EQUILIBRIUM

STUDY. CHEMISTRY JOURNAL OF MOLDOVA. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2016.

[30] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 237-242

[31] M.J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; these de doctorat ;université d'Ottawa (1999)



## Annexe

### Courbe d'étalonnage

#### Carmin d'indigo

C mg/l	Abs
0	0
5	0,229
10	0,406
15	0,582
20	0,934
25	0,933
50	1,863

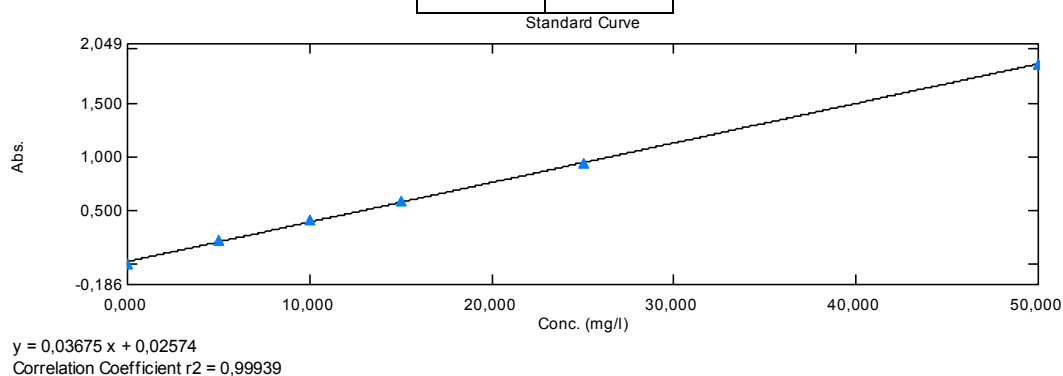


Figure 1- la courbe d'étalonnage de IC (Abs=f(C))

#### Rhodamine B

C mg/l	Abs
0	0,094
5	0,769
10	1,655
20	2,905

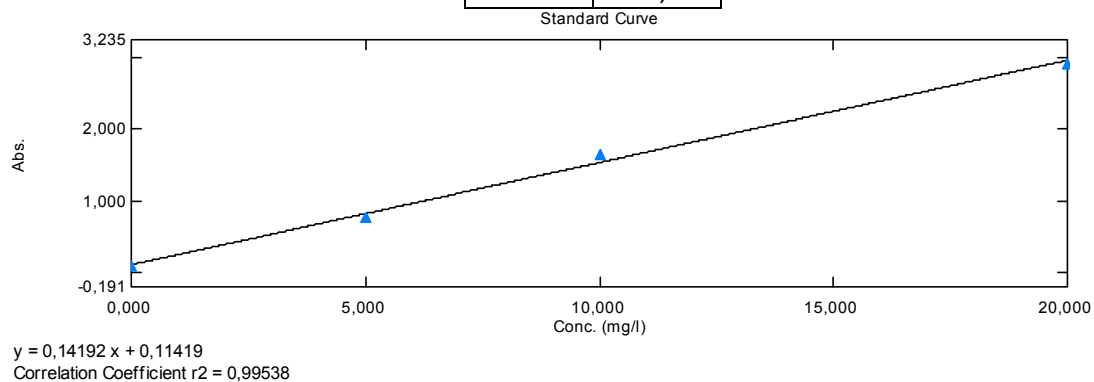


Figure 2- la courbe d'étalonnage de Rh B (Abs=f(C))

### Les points de charge nulle (pHpzc)

Adsorbants pHi	brute	calcine	Zncl2	KoH	H3PO4
	pHf-pHi				
2	0,89	0,18	0,37	0,12	0,3
3	0,55	0,25	0,5	0,63	0,5
4	1,45	3,14	2,68	2,89	0,5
5	1,02	0,4	0,57	2,8	-1,06
6	0,18	2	1,06	1,34	-2,36
7	-0,21	0,18	-0,35	0,61	-3,25
8	-1,66	0,41	-1,52	-0,66	-2,86
9	-2,18	-0,12	-2,3	-0,52	-5,09
10	-2,52	-0,17	-2,82	-0,64	-3,54
11	-1,5	-0,31	-1,97	-1	-2,88
12	-0,35	-0,14	-0,33	-0,4	-0,7

### Les points effets Temps de contacts de IC

Adsorbants Temps (min)	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Q (mg/g)				
0	0,75	0,5	1	3,5075	0,5
5	1,55	0,848	1,9	4,3875	8,6695
10	1,6575	0,9	2,1	4,321	9,188
20	1,632	1,2	2,4	4,852	9,4035
30	1,6225	1,1	2,5	5,7	9,4595
45	1,66	1,117	2,8695	5,5	9,5925
60	1,719	1,028	2,86	5,522	9,6245
90	1,697	1,8	2,8145	5,397	9,6035
120	1,8105	1,591	2,322	5,3475	9,6725
180	2,2365	1,7925	2,041	5,9	9,386



### Les points effets Temps de contacts de RhB

Adsorbants Temps (min)	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Q(mg/g)				
0	2	0,05	0,1	0,67	3
5	2,7995	0,09	0,9	1,2	4,12
10	2,9575	0,11	1,3565	1,337	4,90625
20	3,039	0,135957	1,6	2,4955	5,66
30	3,2	0,283928	1,7165	5,016	5,976
45	3,5	0,417806	1,7415	6,1995	9,80
60	3,6265	0,42	1,8	6,2	9,997146
90	3,66	0,417806	2	6,25	10,1
120	3,744	0,44	2,01	6,491	9,88
180	3,737	0,417806	2,011	5,699	9,8575

### Les points effet de vitesse d'agitation de IC

Adsorbants tr/min	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Q (mg/g)				
100	2,302	0,326	2,567	6,2805	9,649
200	1,9955	0,5665	2,4485	8,8805	9,6205
300	1,655	0,7935	1,923	8,9055	9,5375
400	1,5035	0,665	2,376	9,222	9,524

### Les points effet de vitesse d'agitation du Rh B

Adsorbants tr/min	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Q (mg/g)				
100	6,2635	0,135957	0,223	5,66	9,9485
200	5,2645	0,541115	0,9135	6,635	9,972484
300	5,412	0,949796	1,4825	9,624	9,824514
400	4,1485	0,283928	1,3285	8,318	9,447541

### Les points effet du pH de IC

Adsorbants	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
pH	Q(mg/g)				
2	9,0445	7,2385	8,9175	8,265	9,6645
4	4,896	2,792	1,561	6,9855	9,466
6	6,5515	2,0105	1,385	5,35	9,4595
8	8,2665	2,163	3,399	6,6035	9,354
10	1,3805	1,4975	1,919	6,751	9,5195
12	8,5215	9,4935	9,319	9,43	9,1005

### Les points effet du pH de Rh B

Adsorbants	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
pH	Q(mg/g)				
2	5	6,974317	1,2	7,9475	9,909068
4	4,858	6,23094	1,2545	6,401	8,5
6	4,5	6,477558	1,559	7,3	7,546
8	4,7155	7,897372	2,2455	7,5335	8,0915
10	5,8225	8,482208	1,5	7,83	9,9995
12	7,8345	6,851008	0,532	5,828	7,2935

### Les points effet des masses de IC

Adsorbants	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Masses(g)	Q(mg/g)				
0,5	2,1505	0,2985	2,161	3,072	7,3525
1	2,5305	0,305	2,0955	3,8935	9,342
1,5	3,2225	0,4075	2,2265	4,5215	9,342
2	3,386	0,257	1,9505	5,8285	9,232
3	3,613	0,432	2,832	6,2335	9,44

### Les points effet des masses de Rh B

Adsorbants	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Masse (g)	Q (mg/g)				
0,5	0,682	0,4	0,679	4,4925	8,115805
1	2	0,541115	0,895	4,9865	9,33
1,5	2,9	0,417806	1,541	6,23	9,55
2	2,9	0,541115	1,6055	6,434	9,902022
3	3,69	1,3	2,338	9,998	9,9

### Les points effet de température de IC

Adsorbants	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
T(C°)	Q(mg/g)				
20	3,521	3,09	2,8775	9,894	9,9445
30	2,2465	2,583	2,416	9,834	9,9425
40	7,3125	2,63	1,3435	9,957	9,555
50	2,3885	2,1505	1,764	9,7265	9,9725
60	0,1305	0,8775	2,64	9,9778	9,9965

### Les points effet de température de Rh B

Adsorbants	brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
T(C°)	Q(mg /g)				
20	7	2,0925	1,4975	8,954	9,67
30	5,4625	1,5485	2,4925	7,7495	8,1655
40	6,872	0,8665	3,8525	9,308	7,2275
50	8,0665	1,357	4,0395	7,7675	9,6395
60	7,084	8,0295	2,8125	9,6135	6,0825

### Les points effet des Concentrations initial de IC

Adsorbants	brute	calciné	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
C (mg/l)	Q(mg/g)				
5	0,35	0,5	0,073	1,8895	1,13
10	0,75	0,653	0,7745	2,1795	2,038
25	1,901	1,5765	2,376	6,2805	3,265
30	4,78	1,387	2,4585	4,549	3,5085
40	9,0985	2,4725	2,7405	6,975	5,223
50	3,1125	1,6975	0,5845	5,83	12,4345
60	4,9955	2,475	2,2065	7,7425	14,6675
80	35,923	3,9505	7,576	15,931	16,897
100	28,475	9,227	10,671	15,2395	21,032

### Les points effet des Concentrations initial de RhB

Adsorbants	RR brute	calcine	KOH	Zncl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
C(mg/l)	Q(mg/g)				
5	0,75	0,5	0,5	1,468	1,832
10	0,5	1	0,5	1,2425	4,648358
25	7,157	1,541678	0,014	2,3115	8,989536
30	6,03	4,593398	5,4535	4,5725	13,86975
40	11,7575	9,593398	9,7405	3	15,39949
50	17,97	9,1	13,99	2,44	23,01
60	19,0175	9,2	16,79	6,9625	16,9725
70	18,1325	9,305	19,055	9,6375	23,945
80	25,795	8,8	17,1525	12,195	30,6025
90	24,0425	10,4075	21,87	14,7275	42,9475
100	29,1725	7,2575	19,6575	17,175	36,125





## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

**RR** : ReatamaRetam

**IC**: Carmin d'indigo

**Rh B** : Rhodamine( B)

**pH** :PotentielHydrogéné

**pHpzc** :Le pH de point de charge nulle

**pHf**:pH final.

**pHi**:pH initial

**DRX** :diffraction des rayons

**IRTF** :infrarouge à transformée de Fourier

**R2** :Coefficient de corrélation.

$\lambda$  : Longueur d'onde. nm

**Ce** : Concentration en adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

**C0** : Concentration initiale en adsorbat (mg/L)

**K** : Coefficient de l'isotherme de Freundlich ( $\text{mg}^{1-n}\text{L}^n\text{g}^{-1}$ )

**KL** : Coefficient de l'isotherme de Langmuir ( $\text{L.g}^{-1}$ )

**m** : Masse d'adsorbant (g).

**Q** : quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

**Qm** : Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir) ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

**V** : Volume de la solution mL.