REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

MEMOIRE de fin d'étude de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés d'environnement

Thème

Valorisation et caractérisation physique chimique d'une matrice végétales

Proposé et dirigé par

Dr .YOUS R

Pr .CHERIFI H

Présenté par

Boudali Riadh

Douaoui Abd el azize

2020/ 2021


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciements

Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'ouvre d'une seule personne, car il met en jeu la participation et l'aide de plusieurs personnes et organismes. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et sincère reconnaissance ainsi que nos vifs remerciements :

****) A dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener ce travail jusqu'au bout.***

****) Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer cet ouvrage et en particulier notre promoteur (Dr.CHERIFI ET, Dr. YOUS , Dr. KHALLADI),pour sa disponibilité permanente ,pour son aide et ces orientations précieuses ,tout e long de ce projet, sans oublier bien sûr les ingénieurs de la Labo plus particulièrement .***

****) Nous tenons également à remercier les honorables membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous ont accordés en acceptant d'évaluer notre travail. Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés plus particulièrement (Dr. Ferhat, Dr.CHERIFI et Dr. YOUS) qui ont contribués à notre formation d'ingénieur d'état en Génie DES Procédés.***

****) Que tous ceux ou celles qui nous ont apportés leur soutien et qui nous ont aidé de loin ou de prés pour l'achèvement de ce projet trouvent ici l'expression de notre vive et sincère reconnaissance, en particulier nos parents, nos familles et nos amis.***

Dédicace

A mes parents.

Pour leurs dévouements, leurs sacrifices, leurs endurances et leurs souffrances

A mes frères et ma sœur

Mes neveux et nièces

A mes amis du groupe avec qui j'ai passé de bons moments

A mes amies proches

Benzid, haroune,Abdellah, Walid, Abdelaziz, Wahid

Ikram, Noussaibe, Ichrak, Faiza, Feriel, Hadil

Riadh

Dédicace

A mes parents.

Pour leurs dévouements, leurs sacrifices, leurs endurances et leurs souffrances

A mes frères walid ,mounir ,adel et ma sœur mes cousins

A mes amis du groupe avec qui j'ai passé de bons moments

A mes amies proches

Abdellah,riadh $

Abdelaziz

ملخص

تبحث هذه الدراسة في إمكانات الامتزاز لمادة نباتية، وهي قرون الخروب. تم تحضير مواد مختلفة عن طريق التعديلات؛ الكيميائية والحرارية. تعديل حمضي، تعديل أساسي وكربون منشط ناتج عن التعديل الحراري. تم اختبار هذه المواد لإزالة الصبغة، وهي عبارة عن فوشين أساسي. تميزت الممتزات بتوزيع حجم الجسيمات وقياس: الأس الهيدروجيني للمحلول، ودرجة الحموضة صفر شحنة، والتوصيل الكهربائي والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. نلاحظ أن الخروب في الحالة الخام مشحون سلبًا، في حين أن الأنواع الأخرى لها شحنة موجبة على سطح المادة الصلبة الممتزة. أظهر الخروب المعدل بالحمض أعلى قدرة لامتصاص الفوشسين، حيث بلغت 66 مجم / جم، عند درجة حرارة 23 درجة مئوية، وزمن تلامس 80 دقيقة. الكميات الممتصة عند التوازن هي 62 مجم / جم، 59 مجم / جم و34 مجم / جم للخروب الأساسي، الخروب والكربون المنشط والخروب الطبيعي، على التوالي. تم اختبار حركية امتزاز الفوشين على المواد المحضرة من خلال نموذج ا الدرجة الأولى الزائفة ونموذج الدرجة الثانية، ونموذج ايلوفيش، النموذج الملائم لحركية الامتزاز هو من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: الخروب، الكربون المنشط، الامتزاز، ايلوفيش، النموذج الحركي.

Resumé

Cette étude examine le potentiel d'adsorption d’une matière végétale, à savoir les gousses de caroube. Différents matériaux ont été préparés par des modifications ; chimique et thermique. Une modification acide, une modification basique et un charbon actif issu de la modification thermique. Ces matériaux ont été testés pour éliminer un colorant, c’est la fuchsine basique. Les adsorbants ont été caractérisés par granulométrie et par mesure de : pH de solution, pH de charge nulle, conductivité électrique et par spectroscopie Infrarouge. Nous remarquons que la caroube à l’état brut est de charge négative, tandis que les autres types présente une charge nette positive sur la surface du solide adsorbant. La caroube modifiée par l’acide a montré une capacité d’adsorption de la fuchsine la plus élevée, elle est d’ordre de 66mg/g, à une température de 23°C et, un temps de contact de 80 minute. Les quantités adsorbées à l’équilibre sont 62 mg/g, 59 mg/g et 34 mg/g pour modification basique, charbon actif et la caroube naturelle, successivement. La cinétique de l’adsorption de la fuchsine sur les matériaux préparés a été testée par le modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, et le modèle d’Elovich, le second ordre est le plus adapté.

Mots clés : Caroube, charbon actif, adsorption, Elovich, modèle cinétique.

RESUME

Abstract

This study examines the adsorption potential of a plant material, namely locust carob pods. Different materials have been prepared by modifications; chemical and thermal. An acid modification, a basic modification and an activated carbon resulting from the thermal modification. These materials have been tested to remove a dye; it is basic fuchsin. The adsorbents were characterized by the particle size distribution and by the measurement of: pH of solution, pH of zero charge, electrical conductivity and by infrared spectroscopy. We notice that locust bean pods in the raw state is negatively charged, while other types have a net positivecharge on the surface of the adsorbent solid. The acid-modified carob showed the highest fuchsin adsorption capacity, it is of the order of 66 mg / g, at a temperature of 23 ° C and, a contact time of 80 minutes. The amounts adsorbed at equilibrium are 62 mg / g, 59 mg / g and 34 mg / g for basic modification , activated carbon and natural carob pods , successively. The kinetics of the adsorption of fuchsin on the prepared materials was tested by the pseudo-firstorder and pseudo-second order model, and the Elovich model, the second order is the most suitable

Keywords: Carob, activated carbon, adsorption, Elovich, kinetic model

SOMMAIRE

Introduction generale 1
chapiterI 3
I.1. Pollution de L'eau 4
I.2. Les sources de pollution 4
I.2.1. Les rejets domestiques 4
I.2.2. Les rejets industriels 4
I.2.3. Les rejets agricoles 5
I.3. L'effet de pollution 5
I.3.1. l'effet de la pollution sur la sante 5
I.3.2. Effet sur l'environnement 6
I.4. Les colorants 6
I.4.1. généralité sur les colorants 6
I.4.2. Définition sur les colorants 6
I.4.3. Utilisation des colorants 6
I.4.4. La fuchsine 7
I.4.4.1. fuchsine basique 7
chapiterII l'adsorption 9
II.1. Adsorption 10
II.2. Définition 10
II.3. Types d'adsorption 10
II.3.1. . Adsorption physiques 10
II.3.2. Adsorption physique non spécifique 11
II.3.3. Adsorption physique spécifique 11
II.3.4. Adsorption chimique 12
II.4. Isothermes d'adsorption 12
II.5. Modélisation de l'adsorption 13
II.5.1. Modèle de Langmuir 13
II.5.2. Le modèle de Freundlich 14
II.6. Cinétique d'adsorption 14
II.6.1. L'équation du pseudo-premier ordre 14
II.6.2. L'équation du pseudo second ordre 14
II.6.3. Le modèle d'Elovich 15
II.7. Applications des charbons actifs dans le domaine de l'adsorption 15
II.7.1. Le caroubier 15
II.7.2. Description botanique du caroubier 16

SOMMAIRE

II.7.3. Composition nutritionnelle (principes actifs) 16

chapiterIII Matériel et méthodes 18

III.1. Matériels et produits 19

III.2. Préparation des matériaux (KB) 20

III.2.1. Concassage et Broyage 20

III.2.2. Tamisage 21

III.3. Préparation des adsorbants 21

III.3.1. Modification chimique 21

III.3.2. Modification thermique (préparation du charbon actif) 22

III.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus 23

III.4.1. 1analyse .Infrarouge IR 23

III.4.2. Mesure de l'humidité 23

III.4.3. Masse volumique 23

III.4.4. surface spécifique 24

III.4.5. pH 25

III.4.6. Conductivité électrique 25

III.4.7. :pH de point de charge zéro 26

III.5. Dosage du colorant par spectrophotométrie UV visible 27

III.5.1. Appareillage 27

III.5.2. Loi de Béer Lambert 28

III.5.3. La courbe d'étalonnage de la fuchsine 28

III.6. Protocole expérimental 29

chapiterIV résultats et discussions 31

IV.1. Granulométrie 32

IV.2. Caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus 33

IV.2.1. Analyse Infrarouge IR 33

IV.2.2. propriétée physiquo-chimique 42

IV.3. La courbe d'étalonnage 46

IV.4. Etude de l'adsorption de la fuchsine sur caroube préparées 46

IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre 46

IV.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption 48

IV.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre 48

IV.5.2. model Elovich 51

Conclusion 54

NOMENCLATURE ET SYMBOLES

Nomenclature et symboles

b : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales [L/mg].

C_0 : concertation initiale en soluté (mg/l ; g/l).

Ce : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K : (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes :

K1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min-1].

K2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [g.mg-1.min-1].

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg-1).

m : masse de solide (g).

pHi : PH a l'état initial.

pHf : PH a l'état final.

Q_{ads} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g-1).

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

qm : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g) .

qt : les capacités d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant)].

t : Temps de contact (min) .

V : Volume de solution (ml) .

v: vitesse d'agitation (rpm).

B : la constante de désorption (g/mg).

ads : l'adsorption.

LISTE DES ABREVIATION

Liste des Abréviation

EPA : Etats-Unis.

KB : caroube brute.

KBN : caroube Natural.

KBA : caroube traite par solution acide.

KBB : caroube traite par solution basique.

KBC : caroube carbonisée (charbon actif de caroube).

IR : infra rouge.

PH $_{zéro}$: Point de zéro charge.

Cond.éléct : conductivité électrique (ms/cm).

PPO : pseudo-premier-ordre.

PSO : pseudo-second-ordre.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: pollution de l'eau. 4
Figure I-2: la photo est la formule da fuchsine. 8
Figure II-1: Schéma de l'adsorption physique [20]. 12
Figure II-2: Classification des isothermes d'adsorption de Giles. 13
Figure II-3: la photo de caroubier. 17
Figure III-1: Matériaux utilisés (Écorces de grenade). 20
Figure III-2 : Présentation de la caroube après broyage. 20
Figure III-3: Tamisage des caroubes à l'état brut pour. 21
Figure III-4: traitement chimique de caroube. 22
Figure III-5: Four a muffle 23
Figure III-6: Mesure du pH des matériaux. 25
Figure III-7: conductivité- mètre 26
Figure III-8: Présentation des flacons dans le secoueur. 26
Figure III-9: Spectrophotomètre UV-VIS. 28
Figure III-10: la solution de fuchsine. 29
Figure III-11: la solution fille. 29
Figure IV-1:Distribution granulométrique des particules de KB. 32
Figure IV-2 :Spectres IR pour KBN avant adsorption. 33
Figure IV-3 : Spectres IR pour KBN après adsorption. 34
Figure IV-4: Spectres IR pour KBA avant adsorption. 36
Figure IV-5: Spectres IR pour KBA après adsorption. 36
Figure IV-6 : Spectres IR pour KBB avant adsorptoin. 38
Figure IV-7 : Spectres IR pour KBB après adsorption. 38
Figure IV-8: Spectres IR pour KBC avant adsorption 40
Figure IV-9: Spectres IR pour KBC après adsorption. 40
Figure IV-10 : Représentation de la courbe $PH_{zéro}$ 42
Figure IV-11: Représentation de la courbe $PH_{zéro}$ 43
Figure IV-12: Représentation de la courbe $PH_{zéro}$ 44
Figure IV-13: Représentation de la courbe $PH_{zéro}$ 45
Figure IV-14:Courbe d'étalonnage de la fuchsine. 46
Figure IV-15: L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du la fuchsine pour les deux Adsorbants (KBA, KBB). C_0=200mg/l, w= 200 tr/min, $T_{ambiante}$=20°C. 47
Figure IV-16: L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du la fuchsine pour les deux Adsorbants (KBN, KBC). C0=200mg/l, W= 250 tr/min,$T_{ambiante}$=20°C,V_{sol} =25ml. 48
Figure IV-17: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBA. 49
Figure IV-18: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBN. 49
Figure IV-19: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBB. 50
Figure IV-20: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBC. 50
Figure IV-21: model Elovich de la fuchsine sur KBA est KBB. 52
Figure IV-22: model Elovich de la fuchsine sur KBN est KBC. 52

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: l'effet de la pollution sur la sante. 5
Tableau I-2: Composition de la fuchsine de Ziehl [1**0**]. 8
Tableau I-3: Composition de la fuchsine de Kenyon. 8
Tableau III-1 : Matériels et produits utilisés. 19
Tableau IV-1: interprétation de Spectre IRTF de la KBN avant et après l'adsorption 35
Tableau IV-2 : interprétation de Spectre IRTF de la KBA avant et après l'adsorption 37
Tableau IV-3 : interprétation de Spectre IRTF de la KBB avant et après l'adsorption 39
Tableau IV-4: interprétation de Spectre IRTF de la KBC avant et après l'adsorption 41
Tableau IV-5 : Les résultats de la caractérisation (KBN) 42
Tableau IV-6: les résultats de la caractérisation (KBC) 43
Tableau IV-7: les résultats de la caractérisation (KBA) 44
Tableau IV-8: les résultats de la caractérisation (KBB) 45
Tableau IV-9: Paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. 51
Tableau IV-10: Paramètres du model d'Elovich 53

Introduction générale

Introduction generale

À cause de la révolution industrielle et l'explosion démographique, le taux de consommation des eaux à augmenter. L'eau est considérer comme un élément vital essentiel dans la vie de tous les êtres vivants et surtout l'homme et de ces activités quotidiennes. Son large spectre d'utilisation dans l'activité domestiques, industrielle et surtout agricole, fait de lui un composé très exposé à toutes formes de contamination. Ce dernier mène à une réduction de cette ressource et limite son utilisation. L'eau est menacée d'une part par sa surexploitation et d'autre part par son mal exploitation ce qui affecte sa qualité et son état mettant en péril la santé publique [1].

La pollution des eaux est causée par le déversement des matières qui provoquent la dégradation de sa qualité, ces matières ne peuvent pas être dégradées naturellement, c'est-à-dire qu'elles dépassent la capacité d'auto dégradation [2].

La contamination des eaux avec la matière organique notamment les produits chimiques comme les colorants qui ont un domaine d'utilisation très large dans différentes industries comme : les pâtes et papier, les imprimeries, les industries de textiles et de tannage, les produits alimentaires…etc. A l'époque, les colorants sont issus par les plantes, qui servent à l'industrie textile au début de XVIIème siècle [3]. Le développement technologique, la concurrence industrielle et la forte demande en cette matière fait apparaitre les colorants synthétiques, de structure de plus en plus complexe et des propriétés différentes qui les rendent un danger pour la santé humaine à cause des difficultés de leur dégradation [3]. Les colorants en général provoquent la réduction de l'action photosynthétique de la végétation aquatique due à la faible pénétration de la lumière dans l'eau, cela provoque l'asphyxions du milieu naturel.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, les traitements biologiques et l'adsorption sur charbon actif. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes [3], [4].

L'objectif de ce travail porte sur l'étude d'un traitement physico-chimique tel que le procédé de l'***a***dsorption. Nous nous sommes intéressés à la décoloration par adsorption. Nous avons choisi comme exemple dans ce sujet, les effluents organiques utilisés dans le domaine

pharmaceutique et textile sur trois matrices à base de caroubier. Afin d'étudier leurs capacités d'adsorption, nous avons choisi un colorant désigné sous un nom commercial, la fuchsine basique.

Afin de mener à bien le travail, ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

- La pollution des eaux : la pollution et la toxicité des rejets industriels liquides avec les différents types de colorant sont présentés dans ce chapitre.
- Le deuxième chapitre donne un rappel de bases théoriques sur 'l'adsorption' et les types d'adsorbants utilisés dans l'épuration des eaux.
- Matériels et méthodes utilisées dans cette étude est présentés dans le quatrième chapitre.
- Les résultats de caractérisation des trois matrices adsorbants, avec l'étude cinétique de l'adsorption batch de la fuchsine a été montrée dans le cinquième chapitre.

chapiterI
pollution de l’eau

CHAPITER 1 POLLUTION DE L'EAU

I.1.Pollution de L'eau

Les **pollutions de l'eau** peuvent se présenter sous différentes formes notamment chimique, mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou de surface. Il peut même s'agir de la pluie ou des rosées, de neige ou des glaces polaires [1].



Figure I-1: pollution de l'eau.

I.2.Les sources de pollution

I.2.1.Les rejets domestiques

Tous les jours nous rejetons de l'eau sale. Deux types d'eaux domestiques sont connus :

- Les eaux provenant des toilettes, chargées de germes fécaux et diverses autres matières organiques pleines d'azote. Elles sont appelées les eaux « vannes »
- Les eaux provenant de cuisines et salles de bains qui sont remplies de débris organiques, de détergents et de graisses. Ces dernières sont nommées eaux de lavage ou encore eaux ménagères.

Une personne produit en moyenne à peu près dans les 200 grammes de produits toxiques combinés. Les matières rejetées les plus connues sont le phosphore, l'azote, les matières organiques ainsi que les matières en suspension (ce sont des ensembles de matières solides insolubles invisibles à l'œil nu et présentes dans un liquide). Un seul être humain produit des millions de germes pour seulement cent millilitres d'eau.

I.2.2.Les rejets industriels

Les industries sont l'un des pires polluants existants. Evidemment, dépendamment de ce qu'elles fabriquent, elles ne polluent l'eau ni de la même manière, ni avec la même quantité. Il y a plusieurs types de pollutions industrielles : les pollutions chimiques, physiques, toxiques ou

encore organiques. Ces dernières sont produites respectivement par les ateliers de productions, les centrales thermiques, les industries lourdes et enfin les usines agro-alimentaires [5].

I.2.3.Les rejets agricoles

- Dans les grandes cultures :

Les grandes cultures impliquent malheureusement des usages de pesticides et d'engrais chimiques ultra-puissants et en de très grandes quantités. De plus, l'eau est beaucoup plus utilisé ce qui fait que les produits toxiques sont rapidement assimilés par la terre.

- Dans l'élevage intensif :

L'élevage intensif entraîne des déjections animales excessives alors que les terres agricoles sont incapables de toutes les absorber. Ces déchets sont donc une source de pollution "bactériologique". Cette source polluante s'infiltre dans le sous-sol et favorise une augmentation des dérivés azotés dans les cours d'eau et les nappes souterraines [6].

I.3.L'effet de pollution

I.3.1.l'effet de la pollution sur la sante

Le (Tableau I-1) montre l'effet des différents polluants sur la santé.

Tableau I-1: l'effet de la pollution sur la sante.

Polluants	Effets sur la santé
Matières en suspension	Transportent des polluants et augmentent donc le risque de contamination de l'homme
Pollution organique	Favorise le développement d'organismes pathogènes
Azote (nitrates, phosphore)	Maladie bleue chez les enfants Risques de cancers
Métaux	Troubles respiratoires, digestifs, nerveux ou cutanés Arsenic, Nickel et Chrome également considérés comme cancérigènes
Pesticides	Effets neurotoxiques (malformations, stérilité, troubles de la reproduction), mutagènes et cancérogènes

I.3.2.Effet sur l'environnement

Les altérations physico-chimiques sont des modifications des caractéristiques des milieux, comme la salinité, l'acidité ou la température de l'eau. Passé un certain seuil, ces modifications deviennent toxiques pour les organismes vivant dans le milieu [7].

Parmi tous les paramètres qui constituent la physico-chimie, l'oxygène est particulièrement déterminant pour la faune et la flore. Tous les usages de l'eau et des milieux qui dépendent du vivant peuvent être impactés par les altérations physico-chimiques si elles conduisent à des mortalités : la pisciculture, la conchyliculture, la pêche professionnelle comme la pêche de loisir, etc. Impacter la pisciculture ou l'élevage, lorsqu'ils provoquent des mortalités d'animaux.

I.4.Les colorants

I.4.1.généralité sur les colorants

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.

I.4.2.Définition sur les colorants

C'est un produit capable de teindre une substance ou un ensemble de substances d'une manière durable. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur : groupements chromophores et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre : ce sont les groupements autochromes (ce sont des groupements salifiables qui se présentent dans la solution de colorant sous forme de sels de sodium ou de calcium, ou de chlorures ou de sulfates) [8].

I.4.3.Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles a usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles a usage médical…).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques….
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants). • Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

I.4.4.La fuchsine

Le chlorhydrate de fuchsine ou de rosaniline est un colorant magenta avec la formule chimique C20H19N3 • HCl. Il existe d'autres formulations chimiques similaires de produits vendus comme fuchsine et plusieurs dizaines d'autres synonymes de cette molécule. Il devient magenta lorsqu'il est dissous dans l'eau ; En tant que solide, il forme des cristaux vert foncé. En plus des textiles mourants, la fuchsine est utilisée pour tacher les bactéries et parfois comme désinfectant Da [9].ns la littérature des taches biologiques, le nom de ce colorant est souvent mal orthographié, avec omission du terminal -e, qui indique une amine. Les dictionnaires américains et anglais donnent l'orthographe correcte, qui est également utilisée dans la littérature de la teinture industrielle. Il est bien établi que la production de fuchsine entraîne le développement de cancers de la vessie par les travailleurs de la production. La production de magenta est répertoriée comme une circonstance qui se traduit par un cancer.

I.4.4.1.fuchsine basique

Elle est utilisée dans la fuchsine de Ziehl (coloration de Gram, coloration de Ziehl-Neelsen) ou la fuchsine de Kenyon (coloration de Kinyoun). Sa structure est présentée dans le (Tableau I-2).

Tableau I-2: Composition de la fuchsine de Ziehl [1*0*].

Fuchsine basique	10 g
Phénol	50 g
Éthanol	100 ml
Eau distillée	1 L

Tableau I-3: Composition de la fuchsine de Kenyon.

Fuchsine basique	33,3 g
Phénol	66,6 g
Éthanol	166 ml
Eau distillée	1 L



Figure I-2: la photo est la formule da fuchsine.

chapiterII
l’adsorption

CHAPITER 2 L'ADSORPTION

II.1.Adsorption

Le procède de traitement 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 [10].C'est une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [11].

II.2.Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz [12]. Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celle-ci sont :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un fluide est un solide.
- L'adsorption peut être aussi définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.
- L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [13].

II.3.Types d'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique. Elle est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [14].

II.3.1.. Adsorption physiques

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu

spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [14]. Ce type d'adsorption est exothermique [15], atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) [16], se produit à des températures basses [17].

Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbant [18].

II.3.2.Adsorption physique non spécifique

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de types électrostatiques. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe "outer-sphere», soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eaux plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe [19].

II.3.3.Adsorption physique spécifique

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbant. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques, et les complexes formés sont de type "inespéré" (Figure II-1)

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques $kj.mol^{-1}$) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) [18].

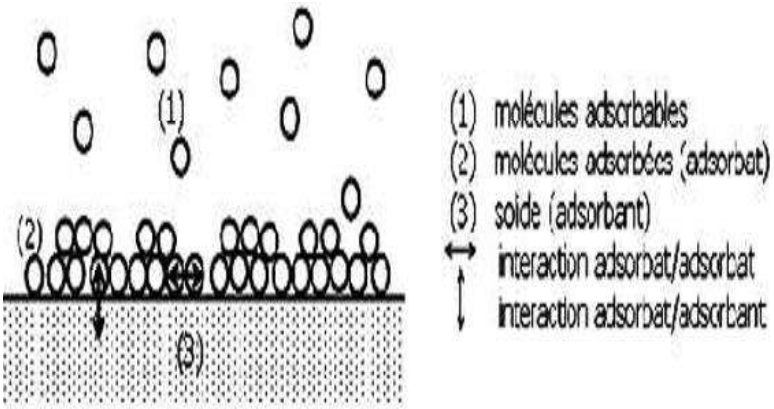


Figure II-1: Schéma de l'adsorption physique [20].

II.3.4.Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40 kJ mol^{-1}) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la prolongation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [21].

II.4.Isothermes d'adsorption

Concernant l'adsorption à l'interface liquide solide, la classification de référence toujours utilisée, est celle de Giles [22]. Elle distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classes connues sous les appellations d'isothermes de type L, H, S et C ; elles sont schématisées dans la Classification IUPAC des isothermes d'adsorption (Figure II-2)

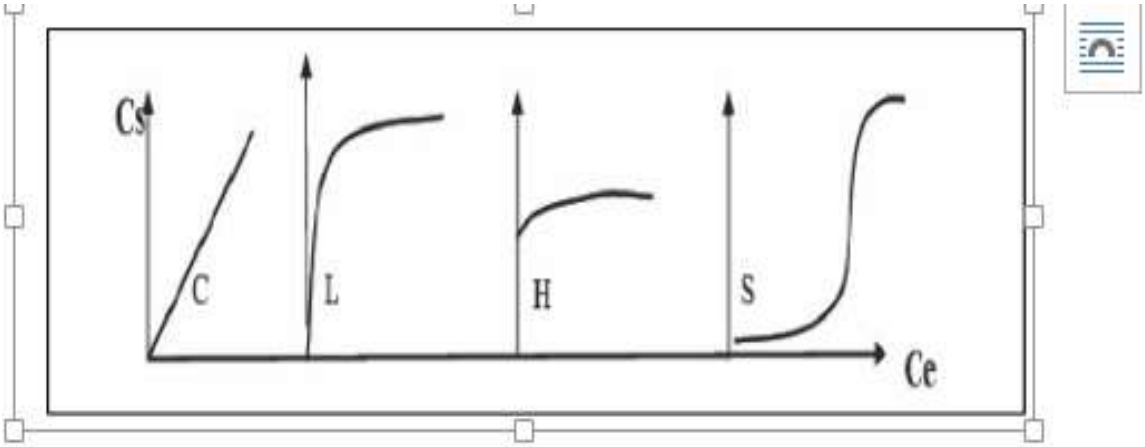


Figure II-2: Classification des isothermes d'adsorption de Giles.

II.5.Modélisation de l'adsorption

II.5.1.Modèle de Langmuir

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La surface est recouverte au maximum par une couche.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- La surface est énergiquement homogène.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression :

$$\mathbf{Qads}=\frac{\mathbf{Qm.Kl.Ce}}{\mathbf{1+Kl.Ce}} \qquad \text{(II-1)}$$

Avec :

Q_{ads} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L^{-1}).

Q_m : capacité d'adsorption maximale (mg g^{-1}).

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg^{-1}).

II.5.2.Le modèle de Freundlich

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Sa formule empirique est :

$$\mathbf{Q_{ads}=kf.Ce^{\frac{1}{n}}} \qquad \textbf{(II-2)}$$

Avec :

Qads : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

Ce : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L^{-1}).

K_F : ($mg1^{-1}/n$) et **n :** constantes de Freundlich.

L'équation de Freundlich a été utilisée avec succès pour ajuster les données expérimentales pour de nombreux systèmes liquide-solide,

II.6.Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lequel nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre [23]. Le modèle de pseudo-second ordre [24] et le modèle d'Elovich [25].

II.6.1.L'équation du pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo-premier ordre est représentée par cette équation :

$$\mathbf{\frac{dq}{dt}= K1(qe-qt)} \qquad \textbf{(II-3)}$$

Où k_1 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1}), q_e et qt (mg g^{-1}) sont les quantités d'ibuprofène adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement.

II.6.2.L'équation du pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est sous la forme :

$$\frac{dq}{dt} = K2(qe - qt) \qquad \textbf{(II-4)}$$

Où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g mg^{-1} min^{-1}), qe et qt (mg.g^{-1}) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t(min) respectivement.

II.6.3.Le modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation suivante :

$$qt = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t + t0) \qquad \textbf{(II-5)}$$

β est une constante× α est le taux d'adsorption initial (mg g^{-1} min^{-1}, t_0 = 1 / (α (g mg^{-1}) liée à la surface externe et l'énergie d'activation de l'adsorption (chimisorption).

II.7.Applications des charbons actifs dans le domaine de l'adsorption

Le charbon actif est très utilisé dans le domaine de l'adsorption. Ses différentes caractéristiques peuvent expliquer son large spectre d'application incluant les traitements d'eau et d'air. Il est utilisé comme matériau adsorbant dans les usines de préparation de l'eau potable. De nombreuses études ont montré que le charbon actif est efficace pour éliminer différents types de polluants dans une eau à traiter.

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbant, ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre mélangé, floculé et décanté avec l'eau à traiter ou avec du charbon en grains disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre courant. Le charbon actif ou carbone activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse animal ou végétal. La matrice sorptionnel utilisé dans ce travail est le caroubier.

II.7.1.Le caroubier

Le caroubier est un arbre apprécié depuis des milliers d'années par les habitants des pays Méditerranéens pour sa chair farineuse et sucrée. Il a été cultivé par les Egyptiens qui utilisaient la farine de caroube pour rigidifier les bandelettes de leurs momies [26]. Il fut également utilisé par les berbères du Maroc pour ses vertus médicinales : grâce à sa teneur élevée en fibres, son fruit « la caroube » était dissout dans un liquide chaud pour stopper les

diarrhées. On le retrouve dans la région méditerranéenne principalement en Espagne, en Italie, en Grèce, au Portugal et au Maroc.

II.7.2.Description botanique du caroubier

Le caroubier (Cretoni sliça L) est un arbre dioïque à feuilles persistantes de la famille des césalpiniacées. Il peut vivre jusqu'à 200 ans. Les feuilles ont de 10 à 20 cm de longueur, persistantes, coriaces de couleur vert luisant sur la face dorsale et vert pâle sur la face ventrale. Les fleurs sont verdâtres, de petite taille, spiralées et réunies en un grand nombre pour former des grappes droites et axillaires. Le fruit appelé caroube ou carouge, est une gousse indéhiscente à bords irréguliers, de forme allongée, rectiligne ou courbée, de 10 à 20 cm de longueur, 1,5 à 3 cm de largeur et de 1 à 2,5 cm d'épaisseur [27].

II.7.3.Composition nutritionnelle (principes actifs)

La pulpe de caroube est riche en amidon (35%) en sucres (40%) et est une intéressante **source de protéines** (7%). Les glucides de la caroube sont majoritairement du saccharose et du glucose. Les graines de caroube sont en outre une très bonne source de fibres solubles et insolubles, utiles pour réguler le transit. Enfin, elles contiennent des minéraux (calcium, fer, magnésium, phosphore), des vitamines (B3, A et E) et des tanins. La gomme de caroube contient quant à elle du galactomannane, un polysaccharide qui lui confère sa texture de gomme et est responsable d'une partie de ses atouts santé. Les principes actifs de la caroube se retrouvent quant eux, dans les cloisons pulpeuses qui séparent les graines à l'intérieur de la gousse [28].



Figure II-3: la photo de caroubier.

chapiterIII
Matériel et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents produits et matériels utilisés. Nous avons par la suite expliquées différentes modifications qu'A subie le matériau utilisé (les gousses de caroubes) pour avoir les trois types des matériaux étudie. Après avoir obtenu ces matériaux, une caractérisation physico chimique et par infrarouge est élaborée afin de se familiariser aux structures de caroube brut et modifiés. Et à la fin nous avons exposé la procédure expérimentale utilisée dans l'étude de l'adsorption du polluant choisi (la fuchsine) sur les matériaux synthétisés. La description des techniques de mesure et d'analyses sont également décrites.

III.1.Matériels et produits

Tableau III-1 : Matériels et produits utilisés.

Matériels	**Produits**
PH métré : OHAUS, STARTER 3100	HCL : M=36.5g/mol pureté 37%
Spectroscopie infra rouge(IR), FTIR_8400, SHIMADZU	NaOH : M=40g/mol pureté 97%
UV_VISSPECTROPHOTOMETER, UVmini_1240, SHIMADZU	HNO3, densité=1.40, pureté 65%
Série des tamis RETSCH AS 200 42781 Haan, Germany	NaCl : M=58.44g/mol pureté 98%
Conductimètre : EC 214, conductivité mètre HANNA instruments.	Fuchsine : M=337.85g/mol pureté 15%
Balance électrique	
Agitateur de type IKA-COMBIMAGRCT	
L'étuve MEMMERT	
Orbital incubateur 51500 STUART	

III.2.Préparation des matériaux (KB)

Nous avons utilisé un matériau végétal très abondant dans notre région qui est les gousses de caroube séchée. Ce matériau a subi un prétraitement physique qui consiste, tout d'abord, en plusieurs lavages répétés à l'eau distillée. La biomasse ainsi lavée subit alors un séchage dans l'étuve à une température de 55°C et ce, pendant 4 jours. Par broyage mécanique suivi d'un tamisage, nous recueillons les particules de granulométrie comprise entre 125µm et 45µm.



Figure III-1: Matériaux utilisés (Écorces de grenade).

III.2.1.Concassage et Broyage

La caroube séchée et cassée manuellement avec un mortier puis, il subit un broyage mécanique. Ce broyage a été réalisé afin d'obtenir, des grains de petite taille, La (Figure III-3) représente un échantillon de caroube broyé.



Figure III-2 : Présentation de la caroube après broyage**.**

III.2.2. Tamisage

Le tamisage est le passage d'un produit solide ou d'une suspension à travers une série de tamis de type RETSCH DE, les mailles des tamis variaient de 2 mm à 45µm placés verticalement. Le tamisage se fait généralement pendants 20 min à 80 HRZ. Pour notre expérience, nous avons choisis des tamis avec des diamètres compris entre 125µm et 45µm.



Figure III-3: Tamisage des caroubes à l'état brut pour.

III.3.Préparation des adsorbants

Après tamisage, la poudre de caroube (150µm.-45µm) subit des modifications chimiques :

III.3.1.Modification chimique

a. Par la base NaOH (KBB)

Nous avons mélangé une quantité de caroube avec une solution de NaOH de 1M pendant 12 heures. Après filtration, le solide récupéré est séché à l'étuve. La poudre obtenue est conservée dans une boite fermée.

b. Par l'acide HNO_3(KBA)

Nous avons mélangé une quantité de caroube avec une solution de HNO_3 de 1M pendant 12 heures. Après filtration, le solide récupéré est séché à l'étuve. La poudre obtenue est conservée dans une boite fermée.

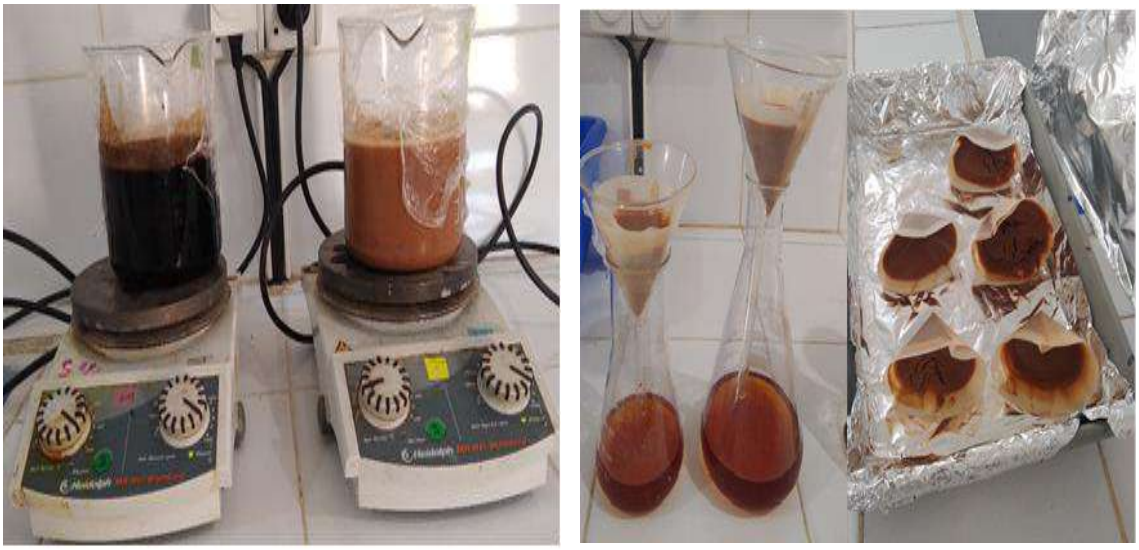


Figure III-4: traitement chimique de caroube.

III.3.2.Modification thermique (préparation du charbon actif)

Une partie du matériau brut est soumise à une calcination dans un four à moufle (figure 7).Ce traitement consiste en la calcination des gousses de caroube trempés préalablement dans l'acide, dans un four à moufle pendant 1 heure. Le matériau résultant a été trempé dans une solution de Na_2HC0_3pouréliminer tout acide restant. Nous avons par la suite lavé le carbone obtenu avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du carbone activé ait atteint 6, suivi par un séchage encore foi dans l'étuve à 105 °C.



Figure III-5: Four a muffle

III.4.Caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus

III.4.1.1analyse .Infrarouge IR

L'analyse infrarouge est réalisée sur tous les échantillons solides en poudre afin de déterminer la nature des fonctions chimiques présentent dans ces solides. L'analyse est effectuée au nombre d'onde variant Entre 400 et 4000 cm-1 avec une résolution de $4cm^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre a transformé de fourrier de typeSHIMADZUFTIR 8400.

III.4.2.Mesure de l'humidité

Nous avons pesé une masse de 10g d'adsorbant puis sécher à l'étuve jusqu' à poids constant pendant 2 heures à une température de 105°C, l'échantillon séché est pesée encore. La teneur en eau est calculée par la formule.

$$H\ (\%) = ((M_0 - M_1) / M_0)*100 \qquad (III\ -1)$$

Avec :

H (%) : l'Humidité,

M_0 : masse d'adsorbant avant séchage (g).

M_1 : masse d'adsorbant après séchage (g).

III.4.3.Masse volumique

a- *Masse volumique apparente*

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 du adsorbant broyé et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égal à 10 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = M_0/V_0 \qquad \text{(III -2)}$$

Avec :

ρ_{app} : la masse volumique apparente (g/cm^3),

M_0 : la masse de l'adsorbant (g),

V_0 : volume d'éprouvette (cm^3).

b- *Masse volumique réelle*

La masse volumique réelle a déterminée en introduisant une masse M_0 d'adsorbant broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 g /cm^3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C. La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$$\rho_r = \frac{M_0}{(V_0 - V_E)} = \frac{M_0}{(V_0 - (\frac{M_E}{\rho_E})} \qquad \text{(III -3)}$$

Avec :

ρ_E : masse volumique de l'éthanol ρ_E = 0,8172 g / cm^3,

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3),

M_0 : masse d'adsorbant qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g),

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

III.4.4.surface spécifique

a- *Surface spécifique par unité de volume de la solution*

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante :

$$S = 6\, C_B / d_p \rho_{app} \qquad \text{(III - 4)}$$

Avec:

S : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3)

C_B : concentration d'adsorbant,

d_p: diamètre moyen du grain de adsorbant,

ρ_{app}: masse volumique apparente de adsorbant (g .cm^{-3}).

b-Surface spécifique par unité de masse des particules

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$A = 6 / \rho_{app}\, d_p \qquad \text{(III- 5)}$$

Avec :

A : Surface spécifique par unité de masse des particules (m2/g).

ρ_{app}: masse volumique apparente d'adsorbant (g .cm^{-3}).

d_p: diamètre moyen du grain de adsorbant

III.4.5.pH

On mélange 1g d'adsorbant avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre.

La mesure du pH est effectuée en plongeant directement l'électrode combinée dans le milieu considère nous avons utilisé un pH mètre de précision (10% suspension).

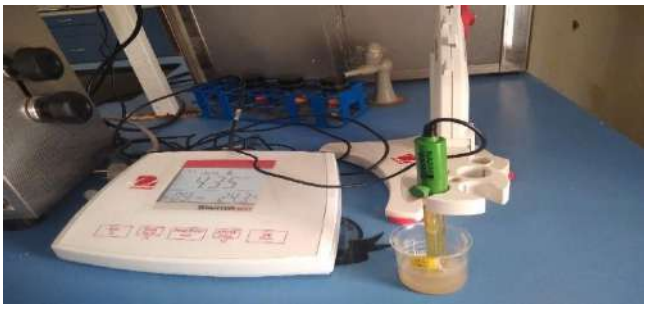


Figure III-6: Mesure du pH des matériaux.

III.4.6.Conductivité électrique

On mélange 1g d'adsorbant activé avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité de la solution grâce à un conductimètre.



Figure III-7: conductivité- mètre

III.4.7.:pH de point de charge zéro

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle (il est alors appelé le point isoélectrique). Il est déterminé par les mesures électrocinétiques ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépendent de la charge nette totale des particules solides en suspension. Ce paramètre nous informe sur la nature acido-basique de la surface du matériau solide.

La valeur du $pH_{zéro}$ est déterminée en préparant des solutions contenant le matériau à des pH varie entre 2 et 8, les solutions préparées sont mises en agitation dans un secoueur (figure III 9) pendant 48 heures. La mesure des pH finale permet de déterminer la valeur de $pH_{zéro}$.



Figure III-8: Présentation des flacons dans le secoueur.

III.5.Dosage du colorant par spectrophotométrie UV visible

III.5.1.Appareillage

Les parties essentielles d'un spectrophotomètre sontUVvisible (Figure III-9)

- Source lumineuse

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm. La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte.

- Fentes

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a également pour rôle de réduire la largeur de la raie afin d'obtenir la meilleure résolution po

- Sélecteur de longueur d'onde

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

- Cuvettes

Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. La largeur des cuvettes correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm. ssible.



Figure III-9: Spectrophotomètre UV-VIS.

III.5.2.Loi de Béer Lambert

Soit une radiation monochromatique de longueur d'onde fixe traversant un échantillon d'épaisseur l, l'absorbance vérifie la loi de beer –lamber soit.

$$A = \varepsilon.l.C \qquad \text{(III -6)}$$

A : absorbance

ε : le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

L : la largeur de cuve en cm

C : la concentration de la solution en mol/L

III.5.3.La courbe d'étalonnage de la fuchsine

Pour la molécule utilisée (la fuchsine), le maximum d'absorption est obtenu à la longueur d'onde λ_{max}= 544 nm.

La fuchsine que nous avons utilisée est une poudre, inodore, soluble dans l'eau il nous a été fourmi par laboratoire de hall technologique.

La solution de mer de la fuchsine (0.1g/100 ml de l'eau) a été préparé et ensuite dilue avec d'eau distillée.



Figure III-10: la solution de fuchsine.

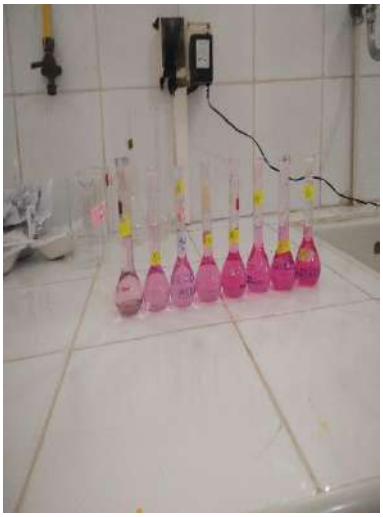


Figure III-11: la solution fille.

Nous avant détermine l'absorbance de chaque dilution, ensuit nous avons trace la courbe d'étalonnage : C= f (abs) la concertation en absorbât a été détermine par UV VIS

SPECTROPHOTOMETRE, (UVmini_1240, SHIMIZU).

III.6.Protocole expérimental

Soit une solution de volume V contenant un soluté i à la concentration Ci0 (mg/l) mise en contact avec une concentration de l'adsorbant CB (g/l). A un instant donné, t, si la concentration de la solution est Ci (mg/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence V (Ci0 – Ci) (mg).Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée qi (mg/g) par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors :

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) V \qquad \text{(III -7)}$$

Posant CB = m/v, l'équation (1) devient alors :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_B} \qquad \text{(III -8)}$$

Le taux d'élimination (ou Le rendement) E est défini par l'équation :

$$E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right).100 \qquad \text{(III -9)}$$

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par le suivi de la cinétique d'adsorption, elle permet de déterminer le temps d'équilibre et la quantité maximale adsorbée pour les quatre supports. La comparaison entre les résultats, permet de conclure la meilleure modification.

chapiterIV
résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

L'ensemble des résultats obtenus de la caractérisation des matériaux adsorbants, ainsi que les résultats de l'adsorption sur ces matériaux sont représentés dans ce chapitre comme suit :

- Caractérisation des matériaux bruts et modifiés.
- Etude de l'adsorption sur les matériaux modifiés.

IV.1. Granulométrie

Le diamètre moyen des particules de caroubes brute (KB) obtenues après broyage est déterminé par l'intersection entre les courbes de refus cumulé et de tamisa cumulé présentés sur la (Figure IV-1).

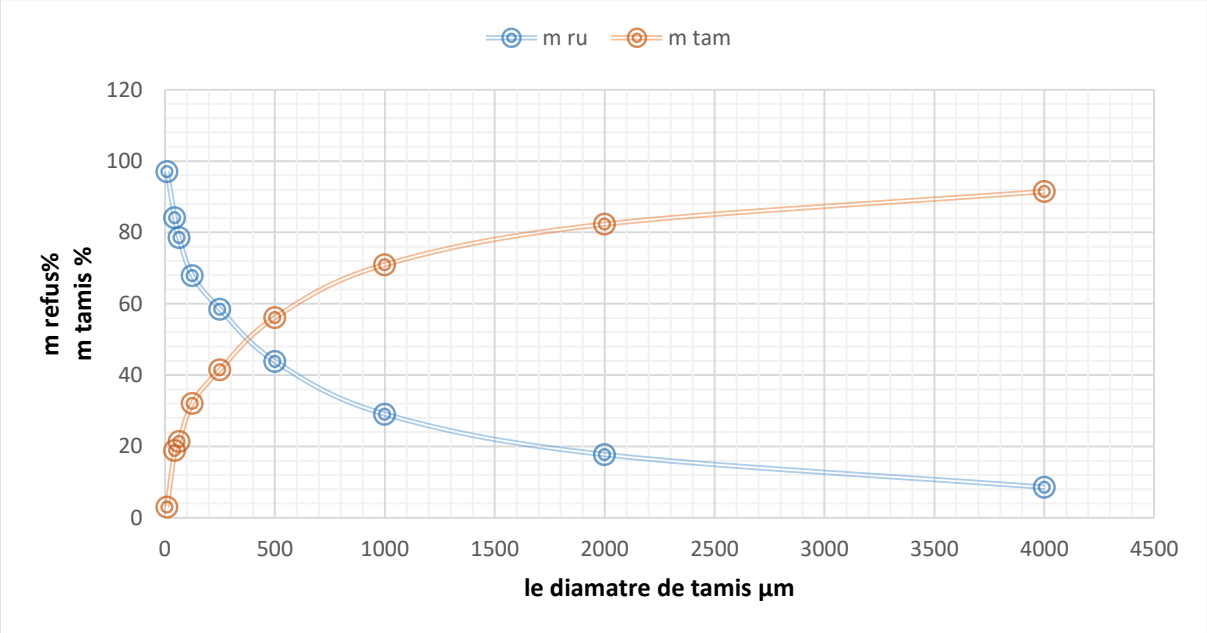


Figure IV-1:Distribution granulométrique des particules de KB.

Les valeurs des diamètres moyens des particules obtenues pour le cas de de caroube brut (Natural) utilisé dans tous ce travail sont : 300 µm.

IV.2.Caractérisation physico-chimique des matériaux obtenus

IV.2.1.Analyse Infrarouge IR

Quel que soit l'état (solide, liquide ou gazeux), les atomes d'une molécule ont une certaines mobilité les uns par rapport aux autres : ils sont dotés de mouvements de vibrations qui modifient légèrement et périodiquement la longueur et l'orientation des liaisons.

Les spectres des matériaux de caroube brut (KBN), modifié par l'acide (KBA), modifie par la base (KBB) et celle transformé en charbon actif (KBC) sont représentées ci-après.

Cas de caroube brut

. Les spectres de l'infra rouge qui représente souvent la transmittance en pourcentage en fonction du nombre d'ondes, nous permet de faire une comparaison entre la structure du matériau avant et après adsorption. Les résultats trouvés sont représentées sur les (Figure IV-2et IV 3).

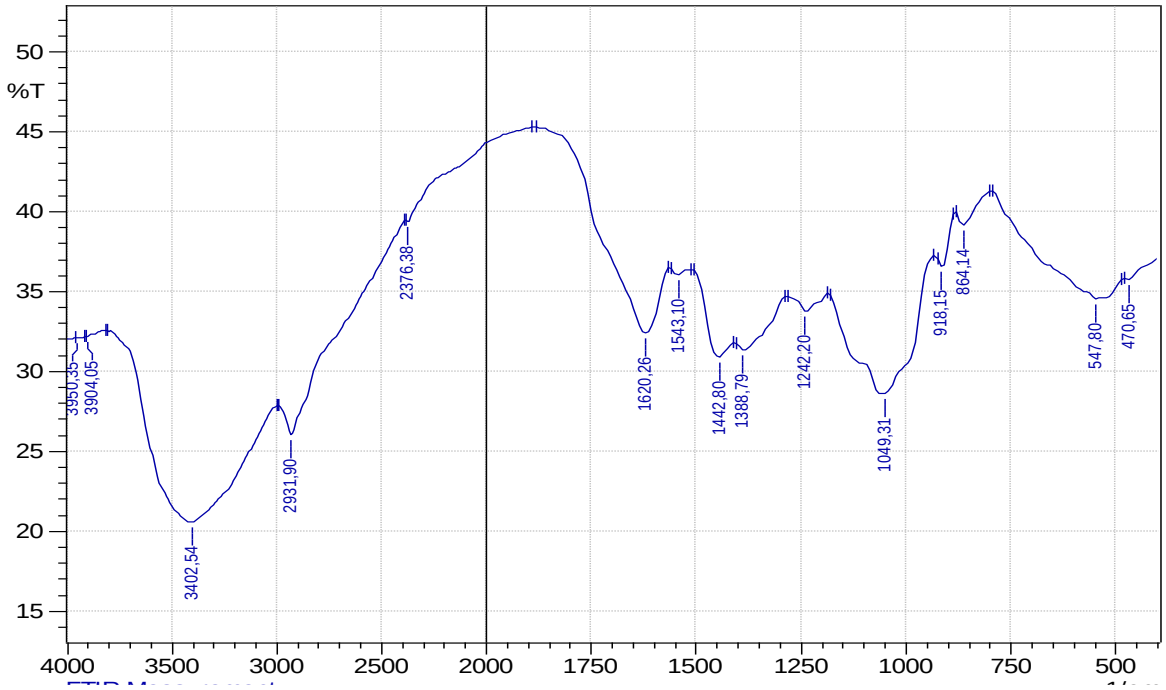


Figure IV-2 :Spectres IR pour KBN avant adsorption.

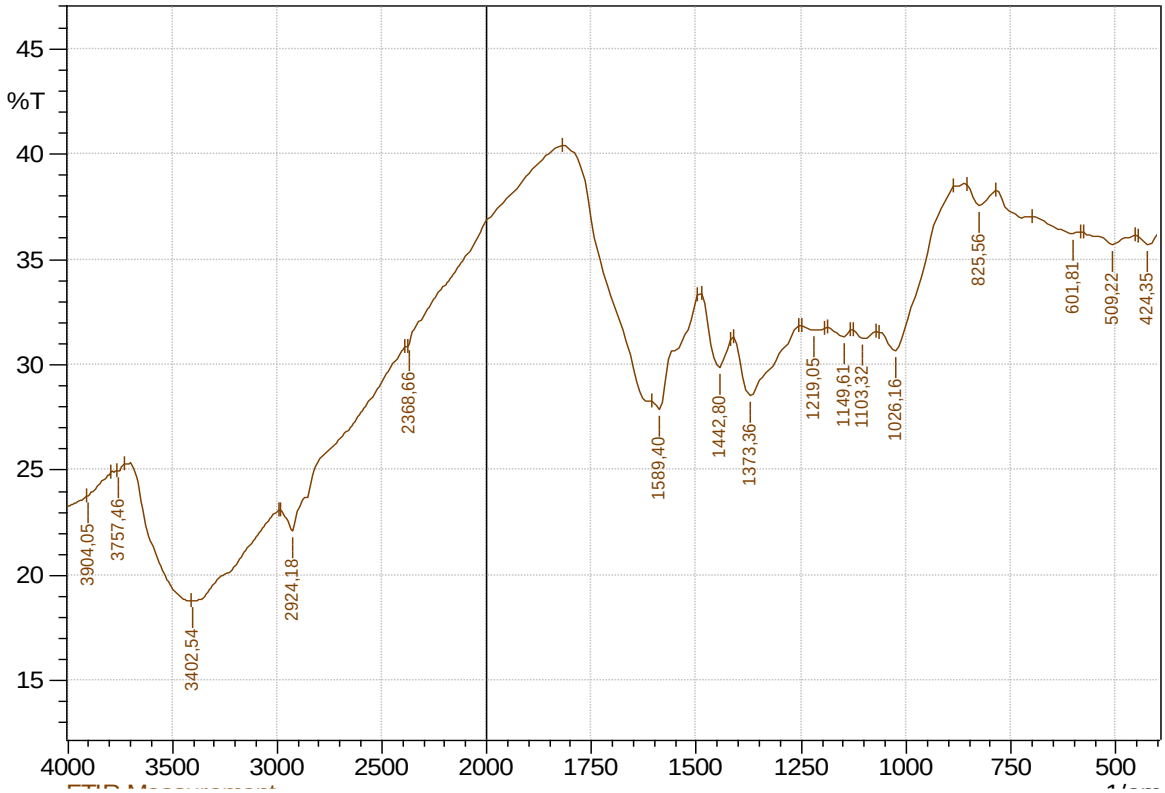


Figure IV-3 *:* Spectres IR pour KBN après adsorption.

Le tableau (IV.1) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes correspondantes.

Tableau IV-1: interprétation de Spectre IRTF de la KBN avant et après l'adsorption

liaison	**KBN avant adsorption**	**KBN après adsorption**
N-H	3402.54	3402.54
O-H	1920.26	
C- C		1260.26
S=O	1026.26	1049.31
C-Cl	825.58	
C-S		780.15

Pour le KBN (Figure IV-2, IV 3), les spectres IR montrent une distribution des presque similaires des pics d'absorption. On constate la disparition de la bande 1920.26cm^{-1} (O-H) et 814,83cm^{-1} (C-Cl) bande aprés l'adsorption et apparition des bandes 1260,26 cm^{-1} (C-C) 780.15cm^{-1} (C-S), cela indique qu il ya une intraction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Cas de caroube acide

Les (Figure IV-4et IV 5) représentent les spectres de caroube acide avant et après l'adsorption.

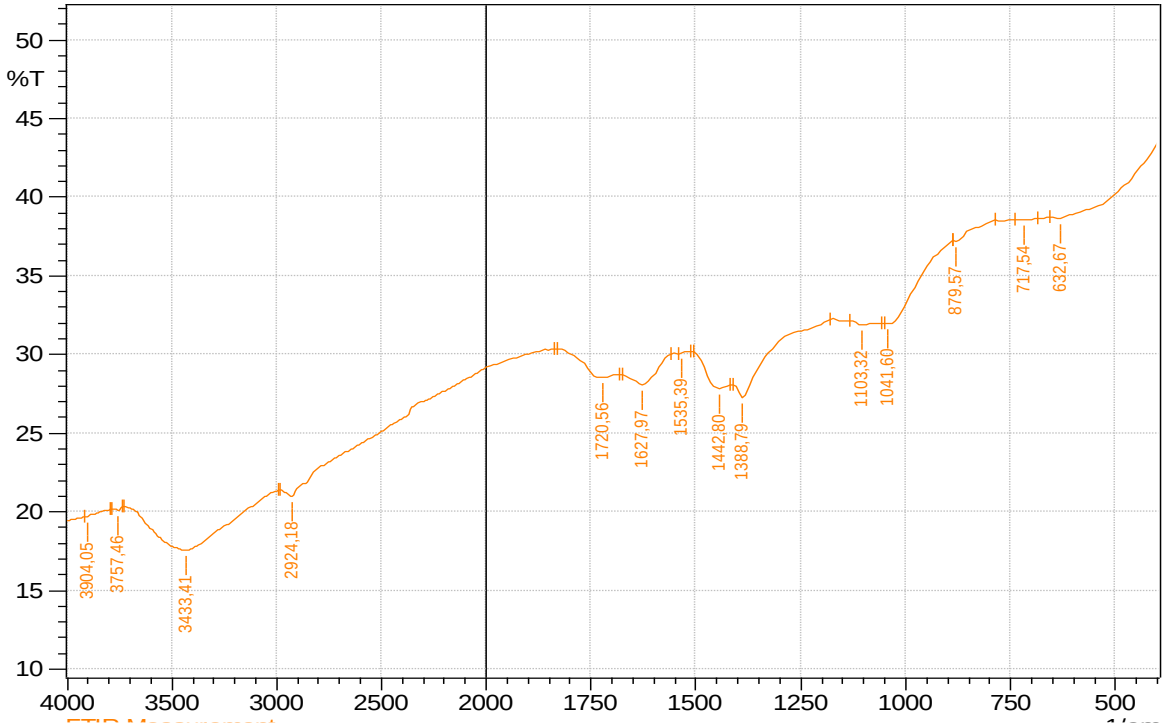


Figure IV-4: Spectres IR pour KBA avant adsorption.

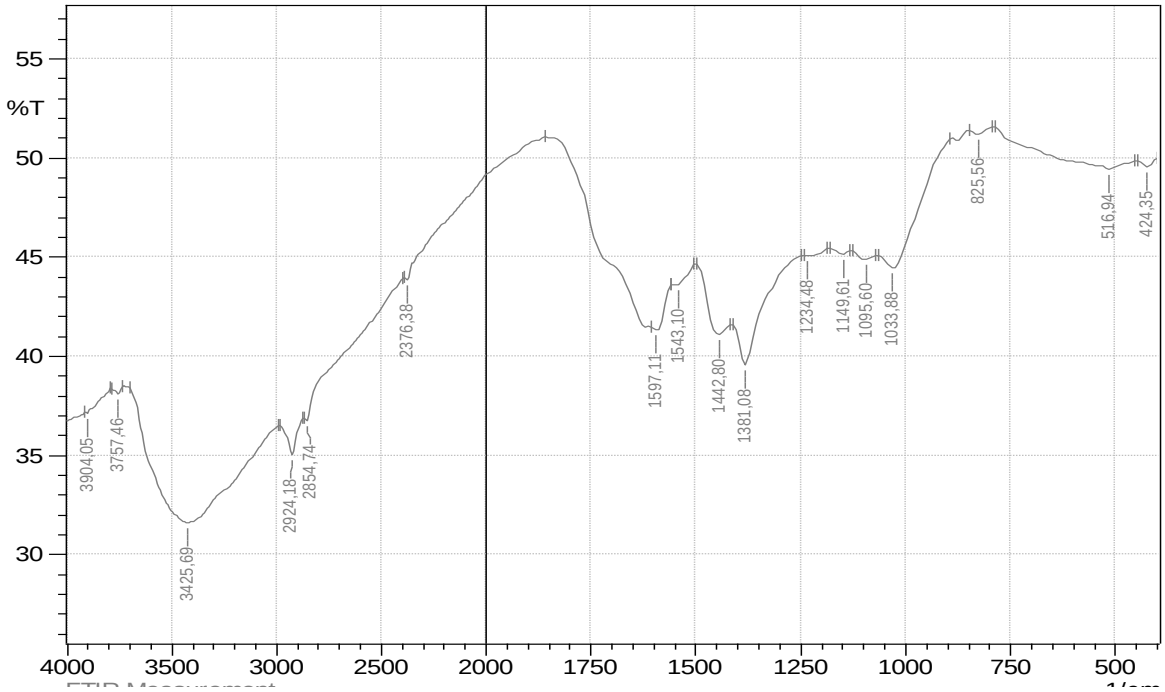


Figure IV-5: Spectres IR pour KBA après adsorption.

Le (Tableau IV-2) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et longueurs d'ondes correspondantes.

Tableau IV-2 : interprétation de Spectre IRTF de la KBA avant et après l'adsorption

liaison	**KBN avant adsorption**	**KBN après adsorption**
N-H	3433.69	3425.26
C-H	2924.69	
C=C		1597.11
C=O	1627.11	1826
C-Cl		1331.08
C-S	717.15	
C_{tet}-O	1380.51	
C_{tet}-N		825.56

D'après les résultat de ce tableau, nous constatons l'apparition et la disparaissions des liaisons après adsorption, les bandes 2924.69cm^{-1} (C-H), 717.15cm^{-1}(C-S) et 1380.51cm^{-1}(C_{tet}-O) sont disparues, tendasque les bandes 1597.11cm^{-1} (C=C), 1331.08cm^{-1}(C-Cl) et 825.56cm^{-1}(C_{tet}-N) sont apparues après adsorption, cela indique qu il ya une intraction entre la molécule adsorbant et le support.

Cas de caroube basique

Les (Figure IV-6 et IV 7) représenté les spectres de caroube basique avant et après adsorption.

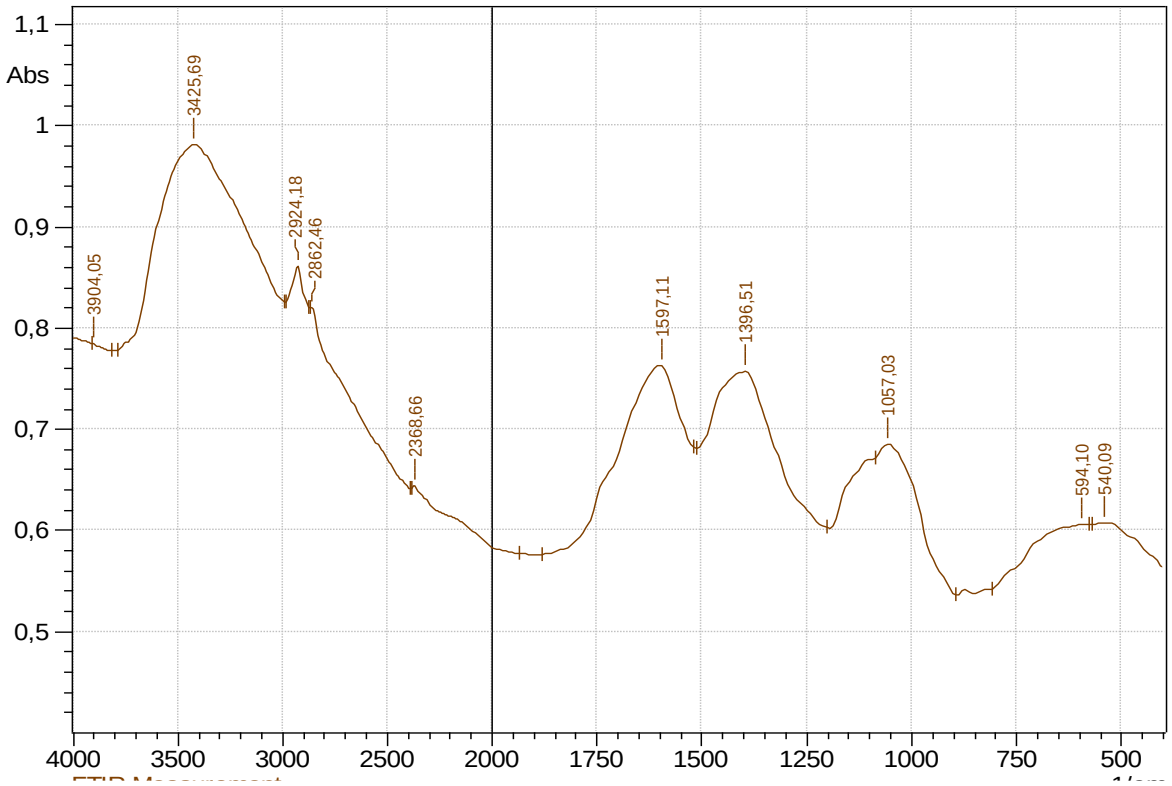


Figure IV-6 *:* Spectres IR pour KBB avant adsorptoin.

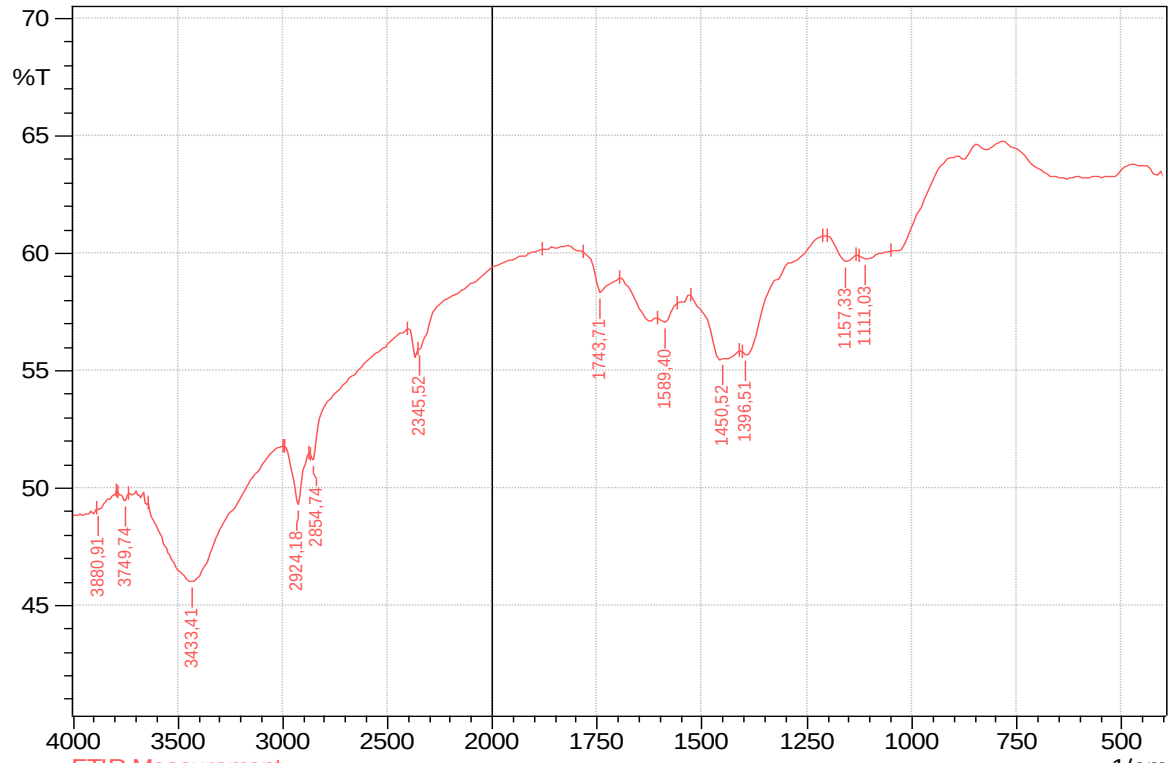


Figure IV-7 *:* Spectres IR pour KBB après adsorption.

Tableau IV-3 : interprétation de Spectre IRTF de la KBB avant et après l'adsorption

liaison	**KBN avant adsorption**	**KBN après adsorption**
N-H	3425.89	3425.89
C-H	2924.18	2924.18
O-H		2345.52
C=C	1597.11	
C=O		1743.71
S=O	1057.31	
C-O		1450.52
C-Cl	825.57	
C-S		717.25

Dans le cas de la caroube basique modifiée par NaOH, les specters IR montrent une une apparition et disparition des liaisons, cela est due au types de modification, ainsi que la nature de l'adsorbat. La disparition des bandes 1597.11cm^{-1}(C=C), 1057.31cm^{-1}(S=O), 825.57cm^{-1}(C-Cl) et l'apparition des bandes 2345.52cm^{-1}(O-H), 1743.71cm^{-1} (C=O), 1450.52cm^{-1}(C-O), 717.25cm^{-1}(C-S) après l'adsorption confirme ces intéractions adsorbant /adsorbat.

Cas de caroube charbon

Les spectres infrarouges de la caroube carbonisée en charbon actif avant et après adsorption sont représentés sur les figures IV.8, IV.9.

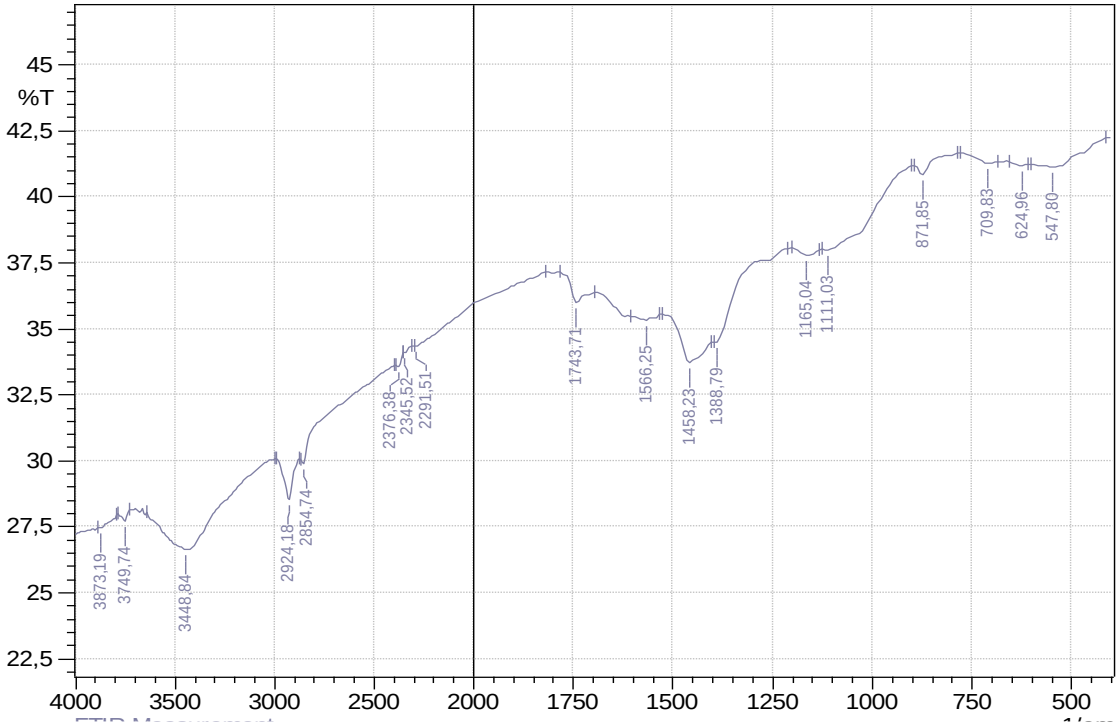


Figure IV-8*:* Spectres IR pour KBC avant adsorption

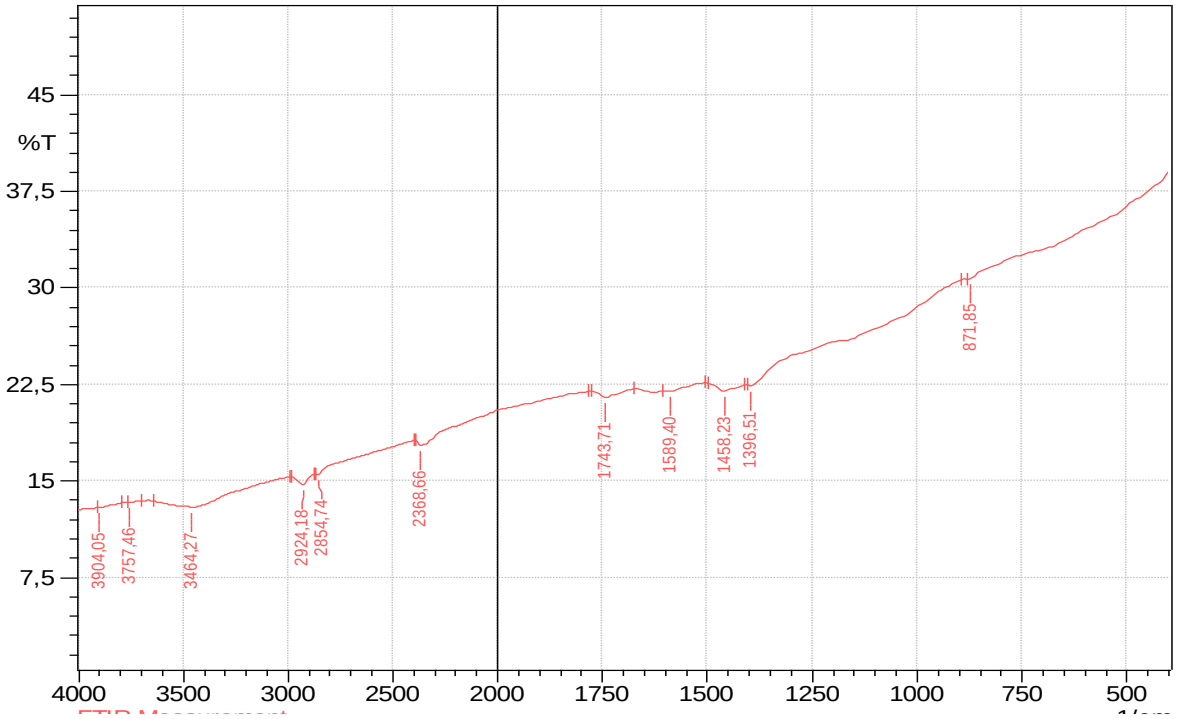


Figure IV-9*:* Spectres IR pour KBC après adsorption.

Tableau IV-4: interprétation de Spectre IRTF de la KBC avant et après l'adsorption

liaison	KBN avant adsorption	KBN après adsorption
N-H	3448.84	3464.27
C-H	2924.18	2924.18
O-H	2368.66	2368.66
C=O	1743.71	
C-O	1458.23	
S=O	1165.04	
C_{tet}-N		1396.51

Nous constatons dans ce type de modification l'apparition et la disparition de nouvelle bande, ce qui implique l'influence de type de modification sur la structure du matériau. Les bandes 1743.71cm^{-1}(C=O), 1458.23cm^{-1}(C-O) et 1165.04cm^{-1}(S=O) sont apparu, or que les bandes 1396.51cm^{-1} (C_{tet}-N) dispparue après l'adsorption.

De touts ces résultats nous povons conclure les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des adsorbants sont vresponsables des liaisons adsorbant adsorbat. D'une façon générale, les spectre IR des matières végétales comportent les bandes de vibration de valence et de déformation des fonctions OH, C-H, C≡C, C=O, C=C et C-O, appartenant aux groupes quinonique, phénolique, laconique et carboxylique. Une bande intense et large comprise entre 3300 et 3600 cm-1 correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée. La bande à 1039 cm-1est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes laconique et phénolique. Les bandes à 577 sont attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C-H. La bande autour de 1629 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylase.

Les bandes comprises entre 1760 cm-1et 1650 cm-1représentent les fonctions carbonylées. La bande à 1659 cm-1correspond à un groupement carbonyle. La bande faible à 1261 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes lactonique et

phénolique.

La présence de tous ces liaisons sur la surface des matériaux utilisé confirment sa héterogéneité et sa capacité d'adsorption. Pour confirmé la fonctionnalité des groupements éxistants sur la surface de ces matériaux, des essais d'adsorption entre la fuchsine basique et l'ensemble des supports aété etudie.

IV.2.2.propriétée physiquo-chimique

Le pH et le pHpzc du caroube préparée a été déterminé par l'intersection des courbes pH final et pH initial comme l'illustre les figure (IV.5, IV.6, IV.7, IV.8). Les valeurs de toutes les propriétées physico-chimique, ainsi que celles du pH en solution aqueuse (suspension) sont regroupées dans les tableaux (IV 5, IV 6, IV 7, IV 8).

a) <u>Caroube naturelle</u>

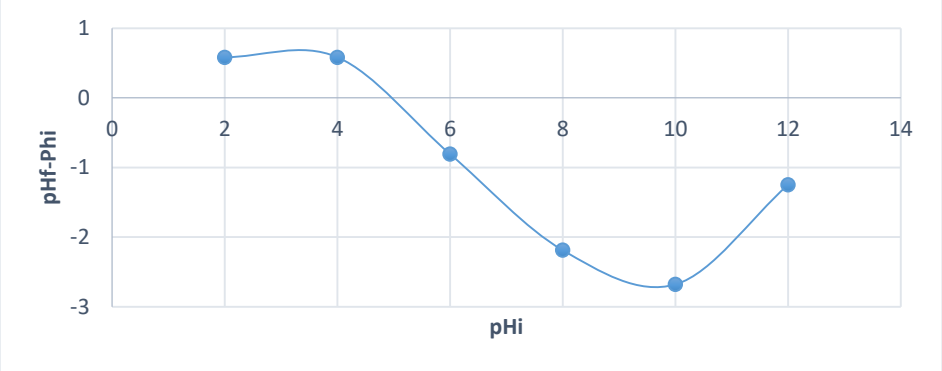


Figure IV-10 : Représentation de la courbe PH $_{zéro}$

Tableau IV-5 : Les résultats de la caractérisation (KBN)

Les paramètres de matière	**Les résultats**
Surface spécifique par unité de masse	0.0357
Humidité (%)	0.9
Masse volumique apparent (g/ml)	0.56
Masse volumique réelle (g/ml)	10.7
Conductivité électrique (us/cm)	0.106
Ph	5.97
pH $_{zéro}$	5

De ces résultats nous pouvons conclure que notre adsorbant à une charge négative sur sa surface externe, cela est due au grand valeur de pH par rapport au pH_{zero}.

b) <u>Caroube Charbon actif</u>

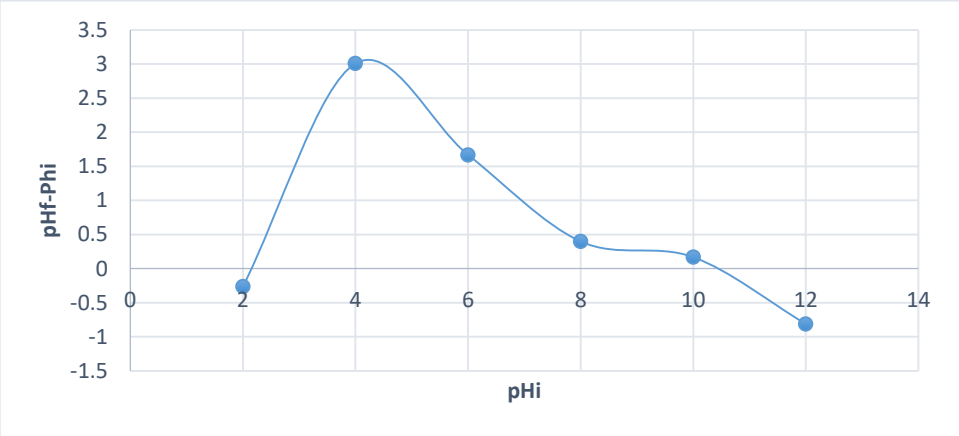


Figure IV-11: Représentation de la courbe $PH_{zéro}$

Tableau IV-6: les résultats de la caractérisation (KBC)

Les paramètres de matière	**Les résultats**
Surface spécifique par unité de masse	0.0411
Humidité (%)	0.3
Masse volumique apparent (g/ml)	0.486
Masse volumique réelle (g/ml)	1.215
Conductivité électrique (us/cm)	0.237
pH	7.87
$PH_{zéro}$	10.2

De ces résultats nous pouvons conclure que notre adsorbant a une charge positves sur sa surface externe, cela est due au grand valeur de pH_{zero} par rapport au pH.

c) Caroube acide

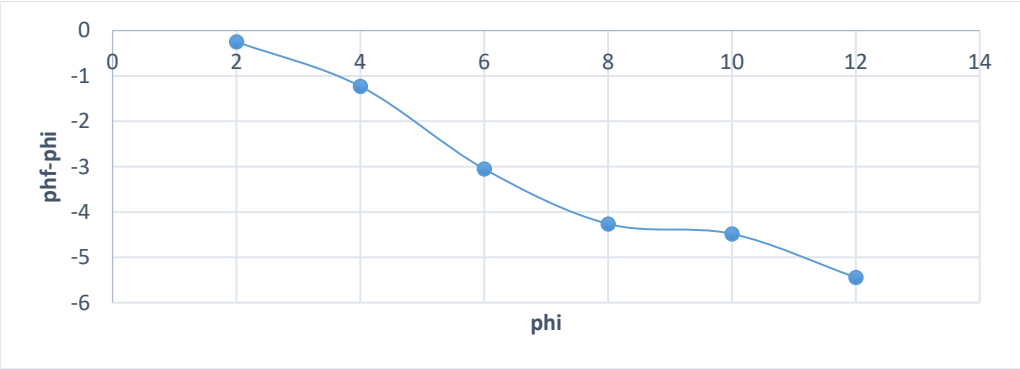


Figure IV-12: Représentation de la courbe PH $_{zéro}$

Tableau IV-7: les résultats de la caractérisation (KBA)

Les paramètres de matière	**Les résultats**
Surface spécifique par unité de masse	0.0338
Humidité (%)	1.79
Masse volumique apparent (g/ml)	0.59
Masse volumique réelle (g/ml)	1.17
Conductivité électrique (us/cm)	0.378
pH	1.97
PH $_{zéro}$	2

De ces résultats nous pouvons conclure que notre adsorbant a une charge positives sur sa surface externe, cela est dû à la grande valeur de par pH $_{zéro}$ rapport au pH.

d) Caroube basique

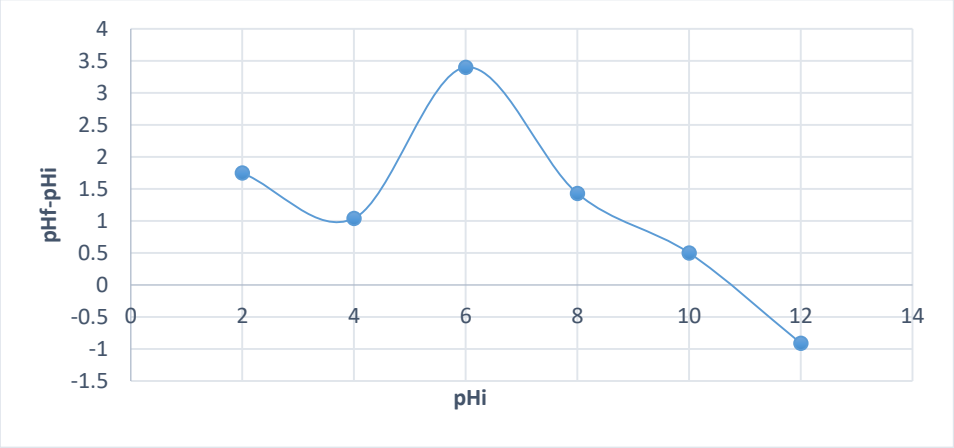


Figure IV-13: Représentation de la courbe PH $_{zéro}$

Tableau IV-8: les résultats de la caractérisation (KBB)

Les paramètres de matière	**Les résultats**
Surface spécifique par unité de masse	0.0291
Humidité (%)	0.3
Masse volumique apparent (g/ml)	0.686
Masse volumique réelle (g/ml)	1.20
Conductivité électrique (us/cm)	0.020
Ph	10.27
PH $_{zéro}$	10.9

De ces résultats nous pouvons conclure que notre adsorbant a une charge positves sur sa surface externe, cela est due au grand valeur de pa $pH_{zéro}$ rapport au pH.

Aprés résultats de tous les tableaux, la conductivité électrique assez faible de toutes les suspensions de caroube montre que les molécules présentent dans le système ne sont pas conductrices de charges électriques, d'où leurs nature non ionique.

IV.3.La courbe d'étalonnage

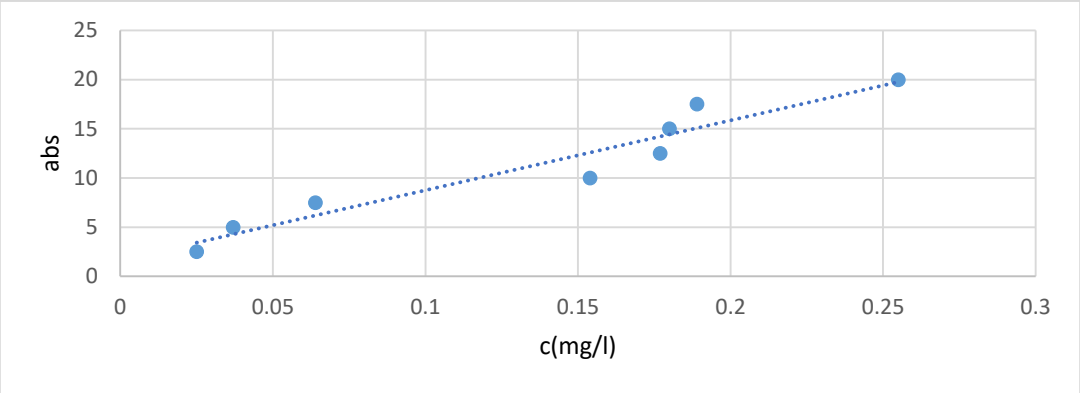


Figure IV-14:Courbe d'étalonnage de la fuchsine.

La courbe obtenue donne une droit qui passe par l'origine obéit à la loi de Béer-henry la droit formée permet d'établir l'équation utilise pour calculer la concentration de la fuchsine obtenues après adsorption.

IV.4.Etude de l'adsorption de la fuchsine sur caroube préparées

IV.4.1.Détermination du temps d'équilibre

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la rétention des ions de la fuchsine par la poudre de la caroube (KB) à l'état brute et à l'état carbonisée (KBC) et (KBN) est(KBB) est(KBA).

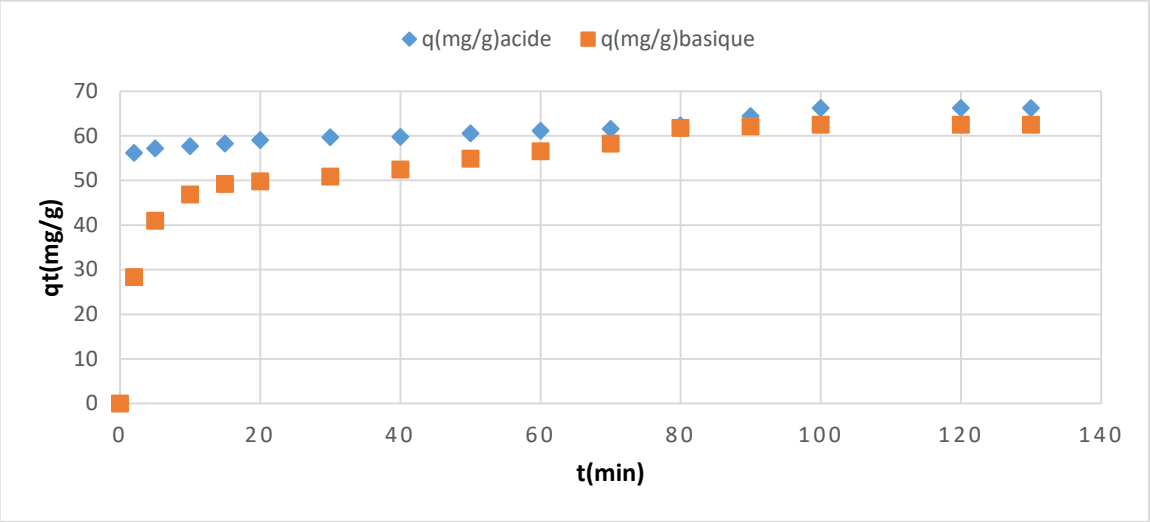


Figure IV-15: L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du la fuchsine pour les deux Adsorbants (KBA, KBB). C_0=200mg/l, w= 200 tr/min, $T_{ambiante}$=20°C.

La lecture de cette figure IV 15 montre que cette courbe peut être divisée en deux parties. La première partie est rapide, de t=0 min a t=20 min après le premier contact avec la KBA et KBB. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des ions de la fuchsine augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'attendre un équilibre d'adsorption ou tous les sites deviennent occupes.

Nous pouvons considérer selon les résultats que des ions de la fuchsine consistent en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide, ensuite elle devient stable au bout de 100 minutes ou régime permanent est atteint.

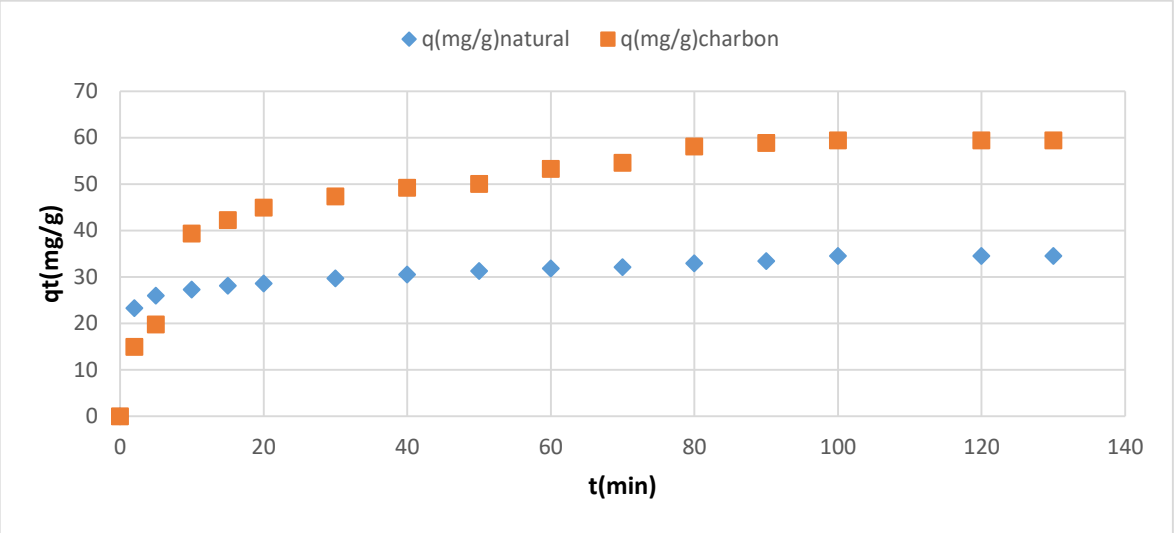


Figure IV-16: L'effet du temps de contact sur la rétention des ions du la fuchsine pour les deux Adsorbants (KBN, KBC). C0=200mg/l, W= 250 tr/min,$T_{ambiante}$=20°C,V_{sol} =25ml.

La lecture de cette figure IV 15 montre que cette courbe peut être divisée en deux parties. La première partie est rapide, de t=0 min a t=60 min après le premier contact avec la KBN et KBC

La figure VI 15 montre que le temps d'équilibre pour lequel la quantité adsorbée (KBN, KBC) est maximal et reste constante est de 80 minutes.

IV.5.Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces adsorbants dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté trois modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO) et le modèle d'Elovich.

IV.5.1.Modèle de pseudo-premier ordre

Les résultats expérimentaux trouvés précédemment, nous ont permis de calculer les constantes de vitesse relative au colorant. En cherchant la fonction de [q] qui varie linéairement

avec le temps, on déduit l'ordre de la réaction à partir de la nature de cette fonction. De ce fait, nous avons supposé que la réaction est du pseudo-premier ordre, puis du pseudo-second ordre,

Les figures IV 16 ; IV 17 ; IV.18 et IV.19 représentent les modèles cinétiques pour les quatre cas des matériaux.

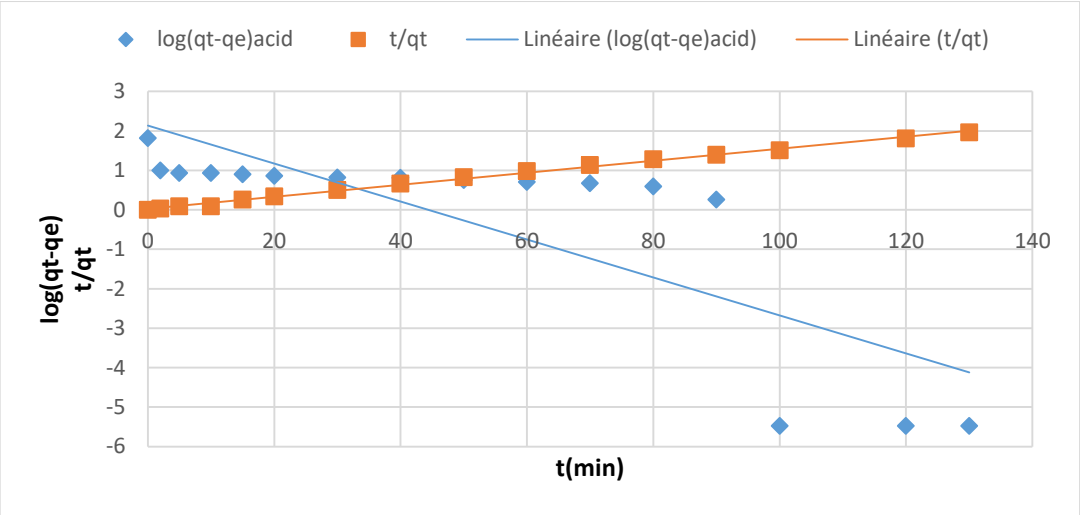


Figure IV-17: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBA.

C_0 (fuchsine)= 200mg /l, m (KBA)= 3g, w= 250rpm

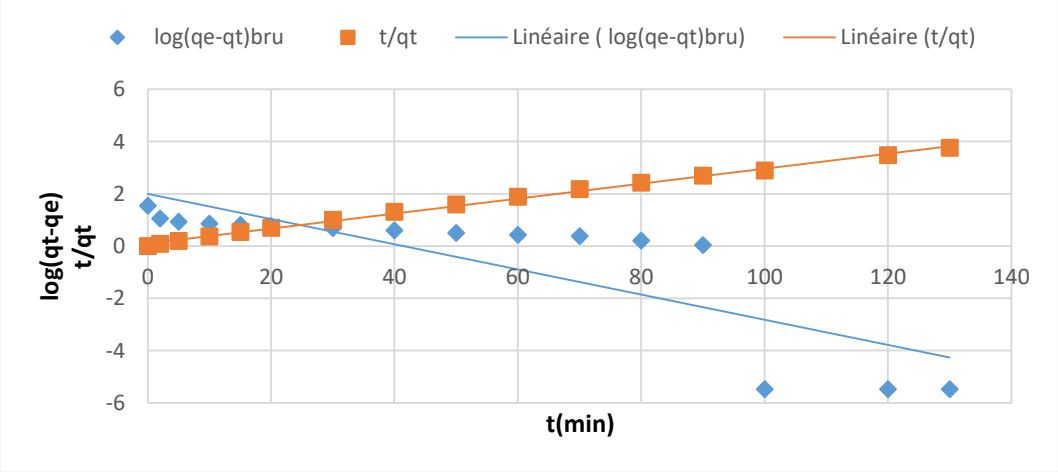


Figure IV-18: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBN.

C0 (fuchsine)= 200mg /l, m (KBN)= 3g, w= 250rpm

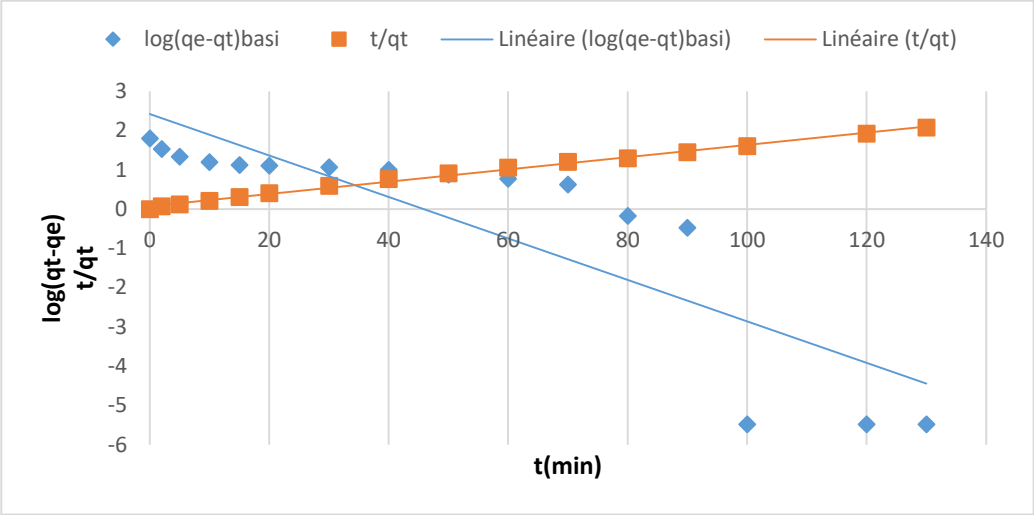


Figure IV-19: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBB.

C0 (fuchsine)= 200mg /l, m (KBB)= 3g, w= 250rpm

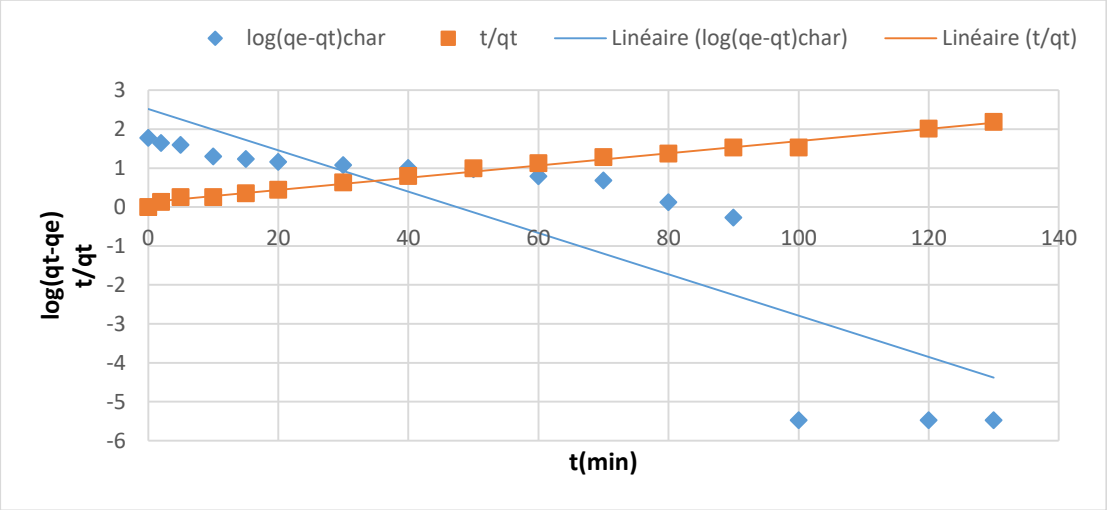


Figure IV-20: Cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur KBC.

C0 (Fuchsine)= 200mg /l, m (KBC)= 3g, w= 250rpm

L'allure de ces courbes montre que la linéarisation n'est pas vérifiée dans le cas du pseudo premier ordre. Tendisque, pour le cas du pseudo-second ordre la linéarisation est vérifiée. De ces figures, nous pouvons extraire les paramètres des deux modèles, et confirmé le modèle le plus représentatifs des résultats expérimentaux. Le (Tableau IV-9) regroupe les paramètres des deux modèles.

Tableau IV-9: Paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

	Pseudo -premier ordre				**Pseudo-deuxième ordre**			
	$K1\ (min^{-1})$	R^2	$Q_{théo}$ (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	$K_2\ (min^{-1})$	R^2	$q_{théo}$ (mg/g)	q_{exp} (mg/g)
KBA	0.0482	0.6513	8.4807	66.25707	0.015	0.99	65.7894	66.25707
KBN	0.0482	0.686	7.3683	34.53867	0.028	0.99	34.9650	34.53867
KBB	0.0528	0.744	11.2373	62.49497	0.0156	0.99	64.1025	62.49497
KBC	0.0531	0.7364	12.4385	59.43787	0.0157	0.99	63.6942	59.43787

Les résultats des paramètres trouvés pour les deux modèles cinétiques, montrent ($q_{théo}$<<<q_{exp}) pour le cas de la cinétique du pseudo-premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée par le modèle cinétique du pseudo premier ordre. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre. De plus les valeurs des coefficients dans le cas de la cinétique du pseudo-premier ordre sont faibles, ils sont variés entre 0,65 et 0,73. Par contre dans le cas de la cinétique du pseudo-second ordre, des bons coefficients de corrélations sont remarqué pour tous les types d'adsorbants utilisés. Ces valeurs sont proche de 1, ce que justifié la validité de ce modèle. Nous pouvons conclure que le modèle cinétique le plus adapté est celui du pseudo-second ordre pour l'adsorption de la fuchsine par les quatre types de matériaux (KBA, KBN, KBC, KBB).

IV.5.2.model Elovich

Les figures IV 16 est IV 19 montrent l'application des model Elovich sur les résultats obtenus pour les quatre types de la caroube.

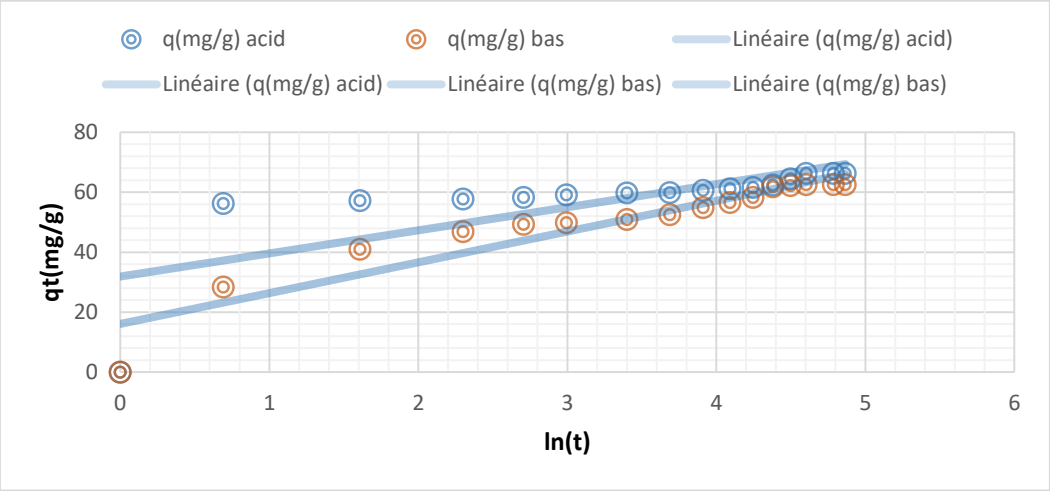


Figure IV-21: model Elovich de la fuchsine sur KBA est KBB.

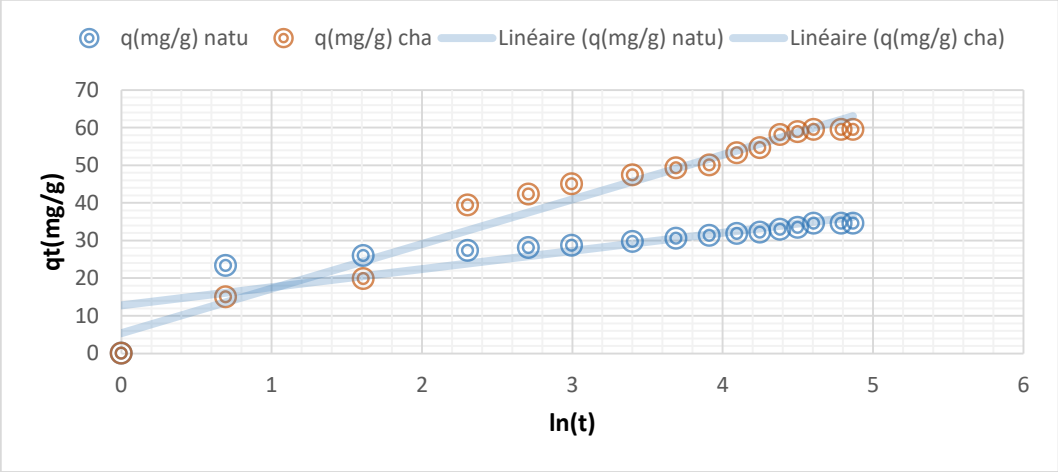


Figure IV-22: model Elovich de la fuchsine sur KBN est KBC.

Les résultats du model d'Elovich pour l'adsorption de la fuchsine sur la caroube préparée montrent une variation linéaire de q_t en fonction de ln(t). Cette évolution est représentative du modèle choisi. Les paramètres du modèle d'Elovich sont regroupés dans le (Tableau IV-10).

Tableau IV-10: Paramètres du model d'Elovich

	model Elovich	
	β (g/mg)	**R^2**
KBA	0.1300	0.5333
KBB	0.0973	0.8803
KBN	0.2076	0.7379
KBC	0.0844	0.9654

D'après les résultats du (Tableau IV-10), nous pouvons remarquer que la linéarisation est vérifié pour le cas de la caroube carbonisée (charbon actif), le coefficient de corrélation est d'ordre de 0,96, mais cette est inférieur à celle trouvé pour le modèle du pseudo- second ordre. Par conséquent, le modèle Elovich n'est pas approprié pour décrire les données expérimentales et le modèle du pseudo-second ordre reste le mieux représentatif. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2 qui sont très proches de l'unité, nous pouvons conclure que le phénomène de chimisorption activée ne serait impliquée uniquement que dans le cas de la caroube carbonisée sous forme de charbon actif (KBC).

Conclusion

Conclusion

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour objectif de quantifier l'intérêt pratique et économique comme matériaux applicables dans le domaine de la dépollution des eaux par le Procédé d'adsorption et leurs capacités à enlever les colorants synthétiques qui sont des Composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels.

Notre étude est basée sur la mise en évidence de l'effet de paramètres physico-Chimique tels que : le pH, $pH_{zéro}$, infra rouge, conductivité électrique, Réactionnel sur les cinétiques d'élimination d'une colorante textile (fuchsine), en utilisant une matière végétale (caroube) adsorbant. Pour cela nous avons utilisé de la caroube avec différentes modification chimique (solution acide, solution basique) et thermique (carbonisation).

Les résultats obtenus nous a permis de montrer que :

*) La comparaison entre les valeurs de pH et $pH_{zéro}$, montre que la surface externe de la caroube naturelle est négative, tandis que les autres types ont des charges positive sur leurs surfaces externes.

*) Les matériaux ont été caractérisés par : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et analyses chimiques.

D'une façon générale, Le spectre IR comporte les bandes de vibration de valence et de déformation des groupes suivants : N-H, OH, C-H, S=O, C-Cl, C=O, C=C et C-O.

Nous remarquons en premier lieu qu'après l'adsorption, certains pics sont disparus ou diminués d'intensité.

*) Les cinétiques d'adsorption de la fuchsine sur la caroube naturelle et celles modifies chimiquement et thermiquement, montrent que La caroube modifiée par l'acide a une capacité d'adsorption la plus élevée, elle est d'ordre de 66 mg/g, après un temps de contact de 80 minute. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont 62 mg/g, 59 mg/g et 34 mg/g pour la caroube basique, charbon actif et la caroube naturelle successivement.

CONCLUSION

*) La cinétique de l'adsorption de la fuchsine sur la caroube a été testée par le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, et le modèle d'Elovich. Le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adapté, de plus le modèle d'Elovich est le plus adéquat pour le cas de la caroube sous forme charbon actif.

Enfin, nous insistons sur le fait que les résultats obtenus sont encourageants. Les gousses de caroube sont des matériaux végétaux très abondant dans notre région, non couteux, représentent aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux. En effet, il est possible de les utilisés comme adsorbants pour l'élimination des. Donc ces adsorbants présentent l'avantage d'être à la fois peut couteux et très efficace.

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, d'étude d'autres méthodes de modifications pour augmenter l'efficacité de ce matériau.

Reference

[1] . Neume N. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban : approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014, 359 p.

[2]- Raïs MT, Xantholins D. Amélioration de la qualité microbiologique des effluents secondaires par stockage en bassins. Biotechnologie, agronomie, société et environnement. 1999 ; 3:149–157

[3] -Belhadj M, Ghazal M, Abdelmalek F, et al. Asses ment of the sédiment contamination by havie métal of the Chéliff river, Alegria. Frénésies Environnemental Bulletin 3. 2006 ; 186–192.

[4] -Benbouhi H, Nassali H, Leblans M, et al. Contamination en métaux traces des sédiments du Lac Fouarat (Maroc). Afrique Science. 2005;10–125.

[5]- Hamzah M. Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat. Université de Lille 1 (France), 2012, 263 p.

[6] -Yang M, Sanudo-Wilhelmy SA. Cadmium and manganeuse distributions in the Hudson

[7] -Surfrider Foundation Europe, *Ocean Report - Qualité de l'eau et santé,* 2011

[8] -Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer. *Prévention des risques : Directive Cadre sur l'Eau*. Janvier 2010

[9] - (en) David H. Bergery, John G. Holt, Noel R. Krieg et Peter H.A. Sneath, *Bergey'sManual of Déterminative Bactériologie*, Baltimore/Philadelphia/Hong Kong etc., Lippincott Williams & Wilkins, 1994, 9th éd., 787 p. (ISBN 0-683-00603-7)

[10] M. Sido-Pabyam, M. Guèye, J. Blin, E. Somé, Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. Sud Science and technologies, N°17, (2009) ,65-73.

[11] S. Messeaouda, Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques pardesadsorbantsnaturels.Thèsedoctorat, Université de Mascara, 2016.

[12] S. Ghali, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétale, les noyaux d'olive. Utilisation dans le traitement des eaux.Mémoiredemagister,Université deSkikda,2008.

[13] A. Belhaine, Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux. Thèse doctorat, Université de Mostaganem, 2017.

[14] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2007.

[15]Y.Bentahar, Caractérisationphysico-chimiquedesargilesmarocaines : application l'adsorptiondel'arsenicetdescolorantscationiquesensolutionaqueuse.Thèsedoctorat, Université de Antipolis, 2016.

[16] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théoriques expérimentale.Thèsedoctorat, Université de Neuchàte l, 2002.

[17] L. Maaza, Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée. Thèse doctorat, Université de Mascara, 2016.

[18] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solidesd'originevégétale.Thèse doctorat, Université de Bejaia, 2012.

[19] J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminiume.Thèse doctorat, Université de Rbat, 2009.

[20] Ng. J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse doctorat, Université de Toulouse, 2010.

[21] Abdellah Talidi, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V AGDAL, 2006.

[22] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of Adsorption mécanismes and measurements of spécifique areas of solides. J.Chem.Soc. (1960) 3973–3993.

[23] S. Lagergren, Zur théorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24 (1898) : 1-39.

[24] Y-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second ordre model for sorption processes.Process Biochem 34 (1999) 451-465.

[25] S.H. Chein, W.R. Clayton, Application of Elovich équation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils.Journal - Soil Science Society of American 44 (1980) 265– 268.