

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Génie des Procédés

Mémoire



Présenté par

BOURAHLA Maria
BOULARAS Yasmine

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Élimination de la Fuchsine Basique des Solutions Aqueuses
par Adsorption : Cinétiques, Equilibres et Modélisation**

A présenter le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

M. AOUDJIT F.	MCA	UAMO, Bouira	Président
Mme EL HANAFI N.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrant
Mme DAHMANI K.	Doctorante	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions DIEU, le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience de bien mener ce travail.

Nous exprimons toutes nos gratitude, toutes nos reconnaissances et tous nos remerciements à nos promotrices Mmes ZAABAR A. et DAHMANI K. pour leur patience, leur disponibilité, et pour leurs conseils, ainsi que pour leurs rigueur scientifique, qu'elles ont su nous communiquer pour mener au mieux ce travail.

En deuxième lieu, nous remercions les membres de jury, de nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Certes, leurs remarques et leurs conseils seront aussi utiles que nombreux, pour nos futurs travaux.

Nous associons à nos remerciements tous les membres du laboratoire de Génie des Procédés, les Ingénieurs et les Techniciens avec qui nous avons eu le plaisir de travailler. Pour leur support technique et moral, MERCI.

Nous remercions vivement tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Dédicaces

À ma très chère mère,

Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

À mon très cher Père,

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À mes frères et mes sœurs qui étaient là, présents par leur soutien et leurs encouragements durant tous ce long chemin d'études.

À chaque personne qui m'a aidée et encouragée par ses conseils et m'a offert tout pour la réussite

Yasmine

Dédicaces

A Dieu tout puissant de m'avoir donné santé : physique et morale.

A mes chers parents, pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leur encouragement.

A mon cher et unique frère Mario.

A ma tante et sa fille.

A ma chère grand-mère.

A toute ma famille.

A tous mes enseignants, particulièrement mes promotrices A. ZAABAR et K. DAHMANI que je ne remercierai jamais assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure.

A tous mes amies pour leur soutien psychologique, particulièrement Hadjer, Manel, Hassna, Maroua, Assia, Imen et Sarah.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin et de près à la réalisation de ce travail et m'ont souhaité la réussite.

Maria



Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants	4
I.1.1. Définition d'un colorant	4
I.1.2. Classification des colorants	4
I.1.3. Application des colorants	5
I.1.4. Impacts des colorants sur la santé et l'environnement	5
I.1.5. Méthode de traitement des colorants	7
I.2. Adsorption.....	7
I.2.1. Définition de l'adsorption	7
I.2.2. Description du phénomène d'adsorption.....	8
I.2.3. Types d'adsorption	9
I.2.3.1. Adsorption physique « La physisorption »	9
I.2.3.2. Adsorption chimique « la chimisorption »	9
I.2.4. Types d'adsorbants	11
I.2.4.1. Les charbons actifs	11
I.2.4.2. Les adsorbants minéraux	11
I.2.4.3. Les argiles	11
I.2.4.4. Les zéolithes	11
I.2.4.5. Les alumines activées	12
I.2.4.6. Les gels de silice	12
I.2.4.7. Les adsorbants à base de polymère	12
I.2.4.8. Les adsorbants naturels.....	13
I.2.5. Cinétique d'adsorption	13
I.2.6. Isothermes d'adsorption	15
I.2.6.1. Modèle de Langmuir.....	17
I.2.6.2. Modèle de Freundlich	19
I.2.6.3. Isotherme de Temkin	21
I.2.7. Etude thermodynamique	22
I.2.8. Facteurs influencent sur l'équilibre d'adsorption.....	23
I.2.8.1. La température	23
I.2.8.2. Facteurs caractérisants l'adsorbat	24
I.2.8.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	24
I.2.9. Utilisation industrielle de l'adsorption	25
I.2.9.1. Application de l'adsorption en phase gazeuse	25
I.2.9.2. Application de l'adsorption en phase liquide	26
I.3. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination de la fuchsine basique.....	26
I.4. Conclusion	29

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

II.1. Généralités sur le ciste	31
--------------------------------------	----



II.2. Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant »	32
II.3. Généralités sur le colorant	32
II.4. Méthodes d'analyses.....	34
II.4.1. Spectroscopie UV-Visible	34
II.4.2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	37
II.5. Les paramètres expérimentaux	38
II.5.1. Effet du temps de contact.....	38
II.5.2. Effet de la concentration initiale de la fuchsine basique.....	39
II.5.3. Effet de la dose d'adsorbant.....	39
II.5.4. Effet du pH.....	39
II.5.5. Effet de la température	40
II.5.6. Effet de la vitesse d'agitation.....	40
II.5.7. Effet de la force ionique.....	40
II.5.8. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	40
II.6. Conclusion	41

Chapitre III : Résultats Et Discussions

III.1. Introduction	42
III.2. Caractérisation de l'adsorbant	42
III.2.1. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	42
III.2.2. Analyse par spectroscopie IRTF-ATR	43
III.3. Effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption de la fuchsine basique	45
III.3.1. Effet du Temps de contact	45
III.3.2. Effet de la dose d'adsorbant	46
III.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant.....	48
III.3.4. Effet de la vitesse d'agitation	50
III.3.5. Effet de la température	51
III.3.6. Effet du pH	53
III.3.7. Effet de la force ionique	54
III.4. Isothermes d'adsorption	56
III.4.1. Modèle de Langmuir	57
III.4.2. Isotherme de Freundlich	57
III.4.3. Isotherme de Temkin	58
III.5. Cinétique d'adsorption	60
III.5.1. Cinétique du pseudo-premier ordre	60
III.5.2. Modèle de pseudo second ordre	61
III.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	62
III.6. Etude thermodynamique	64
III.7. Conclusion.....	65
Conclusion Générale	66
Références Bibliographiques.....	70





Liste des
Figures & Tableaux

Liste des Figures

Figure I.1. Schéma de mécanisme d'adsorption	8
Figure I.2. Schéma de l'adsorption physique (a) et chimique (b).....	10
Figure I.3. Les principes types d'isothermes d'adsorption	17
Figure I.4. Modèle d'adsorption en monocouche	18
Figure I.5. Courbe illustrant le modèle de Langmuir.....	18
Figure I.6. Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	20
Figure I.7. Courbe illustrant le modèle de Freundlich	20
Figure I.8. Illustration du profil d'adsorption dans les types (a) multicouches et (b) monocouche	22
Figure II.1. Le ciste	31
Figure II.2. La plante de ciste après broyage	32
Figure II.3. Structure Fuchsine basique	33
Figure II.4. La solution de fuchsine basique.....	34
Figure II.5. Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible....	34
Figure II.6. Domaine de la lumière visible	35
Figure II.7. Photo de l'appareil UV-Visible utilisé dans cette étude	36
Figure II.8. Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage	36
Figure II.9. La courbe d'étalonnage.....	37
Figure II.10. Spectroscopie infrarouge	38
Figure II.11. La solution de la fuchsine basique avant et après la plante après 60min.....	39
Figure III.1. Courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ pour la détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) de la poudre de ciste	43



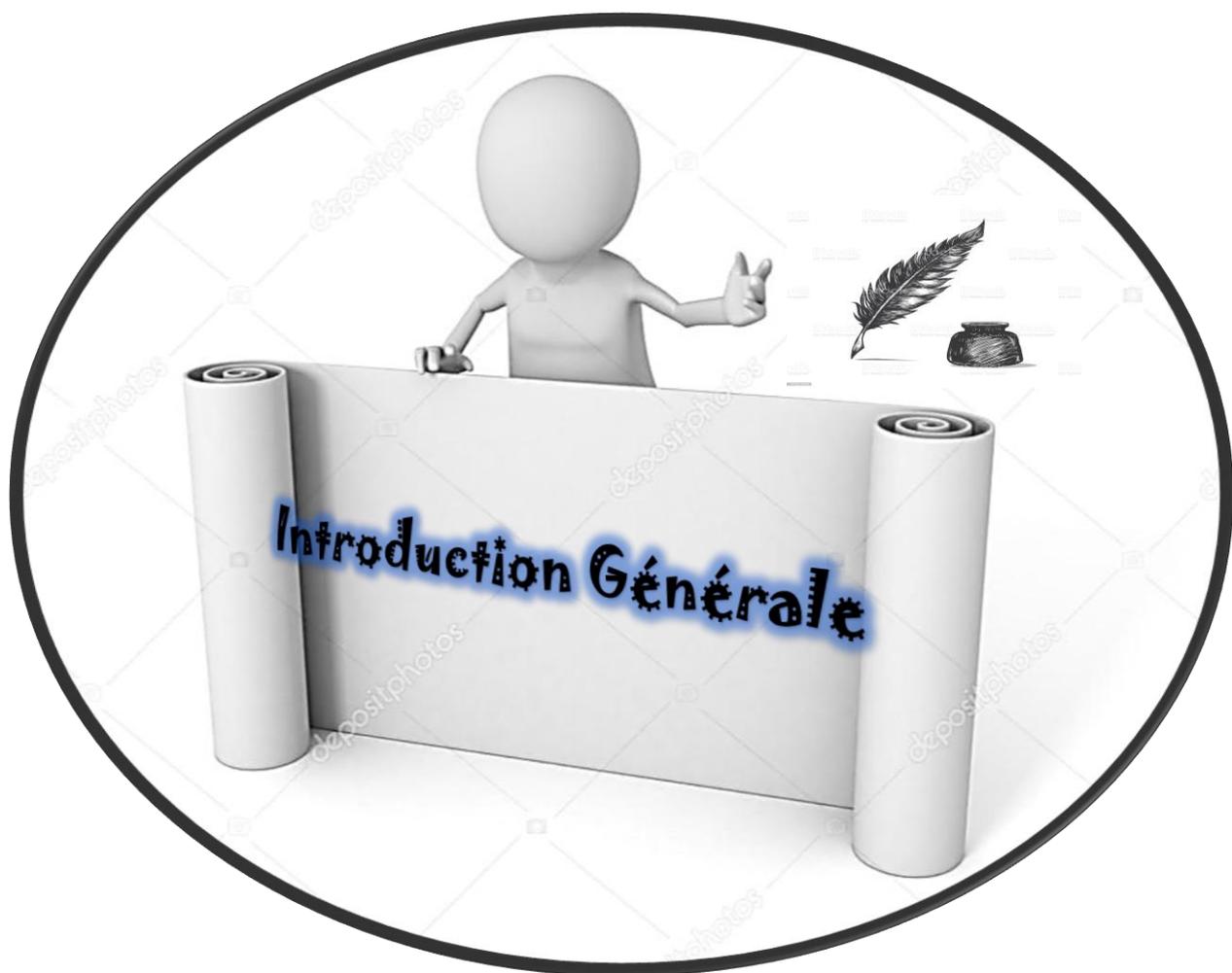
Figure III.2. Spectres IRTF-ATR de ciste	44
Figure III.3. Effet du temps de contact sur l'adsorption de FB sur la poudre de ciste	46
Figure III.4. Effet de la masse de ciste sur l'élimination du colorant FB en solution aqueuse	47
Figure III.5. Estimation des rendements de l'élimination de FB en solution aqueuse en fonction de la masse de la poudre de ciste.....	48
Figure III.6. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de FB par la poudre de ciste	49
Figure III.7. Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination de FB	50
Figure III.8. Effet de la température sur le rendement d'élimination de FB	52
Figure III .9 . Effet du pH sur l'élimination de FB ($C_0 = 20$ ppm, $m_{\text{ciste}} = 5$ g.L ⁻¹ , Temps de contact = 60 min et $v_{\text{agitation}} = 150$ tr.mim ⁻¹).....	53
Figure III.10. Effet de la concentration de NaCl sur l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste.....	55
Figure III.11. Effet de la force ionique sur l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste.....	56
Figure III.12. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir	57
Figure III.13. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	58
Figure III.14. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin	59
Figure III.15. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption de FB par le ciste	60
Figure III.16. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption de FB par le ciste	61
Figure III.17. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	62
Figure III.18. Représentation linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$	64



Liste des Tableaux

Tableau I.1. Classification des colorants	5
Tableau I.2. Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.....	10
Tableau II.1. Propriété chimique et physique de colorant	33
Tableau III .1. Bandes d'adsorption de ciste	45
Tableau III.2. Effet de la concentration initiale de FB sur le phénomène d'adsorption.....	50
Tableau III.3. Effet de la température sur le rendement d'élimination de FB.....	52
Tableau III.4. Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption du FB sur la poudre de ciste	59
Tableau III.5. Paramètres cinétiques selon le pseudo second ordre pour l'adsorption de la fuchsine basique par la poudre de ciste	62
Tableau III.6. Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour la biosorption du FB par la poudre de ciste.....	63
Tableau III.7. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption du FB sur la poudre de ciste.....	65





Introduction Générale

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés.

Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [1].

Les colorants synthétiques organiques sont largement utilisés dans diverses industries, notamment dans l'impression, les textiles, les peintures et les pigments [2]. Le rejet d'effluents de colorants provenant de diverses industries a posé un grave danger pour l'environnement marin et la santé humaine. De plus, la plupart des colorants sont extrêmement toxiques et peuvent avoir des effets mutagènes, cancérigènes et tératogènes sur les humains et la vie aquatique à des concentrations extrêmement faibles [3]. Les colorants cationiques ont été signalés comme étant plus toxiques que les colorants anioniques, avec des valeurs tinctoriales de 1 mg/L [4].

Les colorants doivent en conséquence être retirés des eaux usées pour limiter ou éliminer leur présence avant de les rejeter dans le milieu naturel.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux et des sols, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Certaines de ces techniques ne permettent pas d'éliminer la totalité de la pollution et d'autres sont souvent coûteuses ou génèrent une pollution secondaire qui nécessite un autre traitement ultérieur [5].

L'adsorption peut aussi être 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. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est appelée plus couramment soluté ou adsorbat.

L'élimination des polluants par adsorption est l'une des techniques les plus répandues et les plus utilisées [6]. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des



liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption peut être définie comme l'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 [7]. Ou peut être définie plus simplement, comme étant un phénomène de fixation des molécules sur la surface des adsorbants.

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions [8].

Ainsi, l'objectif de notre travail consiste à utiliser d'autre matériau d'élimination qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. Notre choix a été porté sur un produit naturel qui se trouve en abondance ; c'est la plante ciste (*cistus albidus*). Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

La présente étude vise à l'élimination de la fuchsine basique, utilisée dans la coloration de Gram, des solutions aqueuses par la méthode d'adsorption en utilisant la poudre de ciste comme adsorbant.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), la poudre de ciste, utilisée sans traitement préalable, a été testée afin d'étudier la capacité d'élimination de la fuchsine basique, utilisée dans la coloration de Gram, une coloration qui permet d'obtenir des informations sur les bactéries présentes dans une substance. L'approche utilisée est l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires (masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant, temps de contact, vitesse de rotation, température, pH et force ionique), en mode batch. Une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique ont été également réalisées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du présent phénomène d'adsorption.

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons, en effet, structuré l'ensemble de notre travail en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les colorants (classification, impact sur l'environnement, etc.) ainsi que sur les phénomènes d'adsorption (définition, types, etc.).



Dans le second chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes et les matériels utilisés. La description des techniques de mesure et d'analyse utilisées pour l'étude de la réaction d'élimination par adsorption de la fuchsine basique par le ciste font aussi l'objet de ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption de la fuchsine basique dans le milieu d'étude.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et des perspectives d'étude.





Dans ce chapitre, nous allons présenter une synthèse bibliographique qui se compose de généralités sur les colorants, l'impact de ces colorants sur la santé et l'environnement ainsi qu'un rappel théorique sur les différentes méthodes de traitement de ces colorants.

I.1. Généralités sur les colorants

I.1.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et sont en général organiques. Ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [4].

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (400 à 800 nm) [5].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'adsorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [6].

I.1.2. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent également être classifiés suivant leur solubilité [7].

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [8]. La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le tableau I.1 regroupe les colorants selon les deux types de classification [9].



Tableau I.1. Classification des colorants [8, 9].

Classification chimique	Classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none"> - Colorants anthraquinoniques, - Colorants indigoïdes, - Colorants xanthènes, - Phtalocyanines, - Colorants nitrés et nitrosés, - Colorants triphénylméthanes, - Colorants thiazine. 	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants acides ou anioniques, - Colorants basiques ou cationiques, - Colorants de cuve, - Colorants directs, - Colorants à mordants, - Colorants réactifs, - Colorants développés ou azoïques, - Colorants dispersés.

I.1.3. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont [10, 11] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits surbâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.1.4. Impacts des colorants sur la santé et l'environnement

➤ Sur la santé humaine

Des chercheurs ont montré que :

- Les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites [12] ;



- Des réactions allergique, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuse ont été observées avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge) [12] ;
- Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [12]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [13] ;
- Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des dysfonctionnements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [14] ;
- La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [12].

➤ Sur l'environnement

La présence des colorants dans le milieu naturel cause des dégâts environnementaux comme :

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et accélère la production de l'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [15] ;
- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [16] ;
- **Couleur, turbidité et odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit à l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeur pestilentielle et colorations anormales [17]. Willmott et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont



la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [18] ;

- **Bioaccumulation** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles et cela est dû principalement à leur réactivité chimique. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est adsorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [19] ;

- Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [18]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [19], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [20].

I.1.5. Méthodes de traitement des colorants

- Filtration membranaire ;
- Coagulation/floculation ;
- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie ;
- Adsorption.

Dans ce qui suit, nous aborderons une étude détaillée sur l'adsorption qui fera l'objet de notre travail.

I.2. Adsorption

I.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé soluté ou adsorbat [20].



I.2.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est appelée « désorption » [21].

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives (figure I.1), chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données [22].

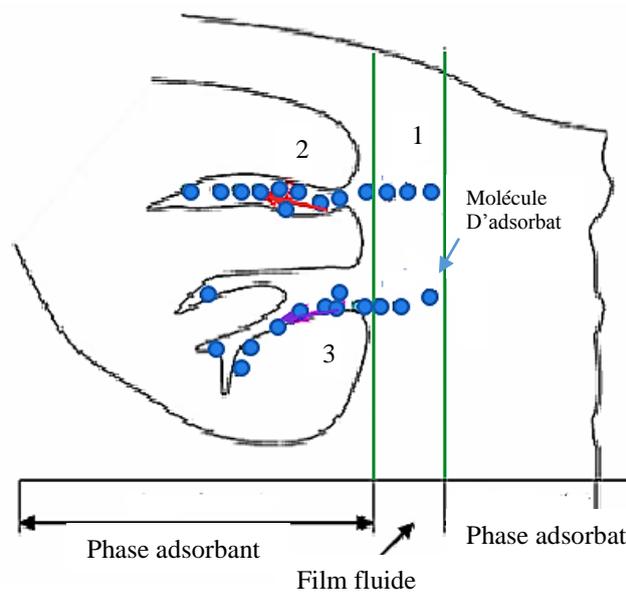


Figure I.1. Schéma de mécanisme d'adsorption.

1- diffusion externe, 2- diffusion interne, 3- diffusion de surface.

– **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [21, 22].

– **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe du solide vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.



– **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [21, 22].

I.2.3. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : adsorption physique « physisorption » et adsorption chimique « chimisorption ».

I.2.3.1. Adsorption physique « physisorption »

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van Der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le l'adsorbat sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [23].

I.2.3.2. Adsorption chimique « chimisorption »

Dans ce cas, l'adsorption met en évidence des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique.

Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont



généralement comprises entre 40 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [23]. Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau ci-après.

Tableau I.2. Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique [23].

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Nature de liaison	Physique (van der Waals)	Chimique
Énergie d'activation	Aucune énergie d'activation	Peut-être impliquée
Température	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant.	L'adsorption a lieu même à une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique).
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal.mol ⁻¹	20 à 100 Kcal.mol ⁻¹
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

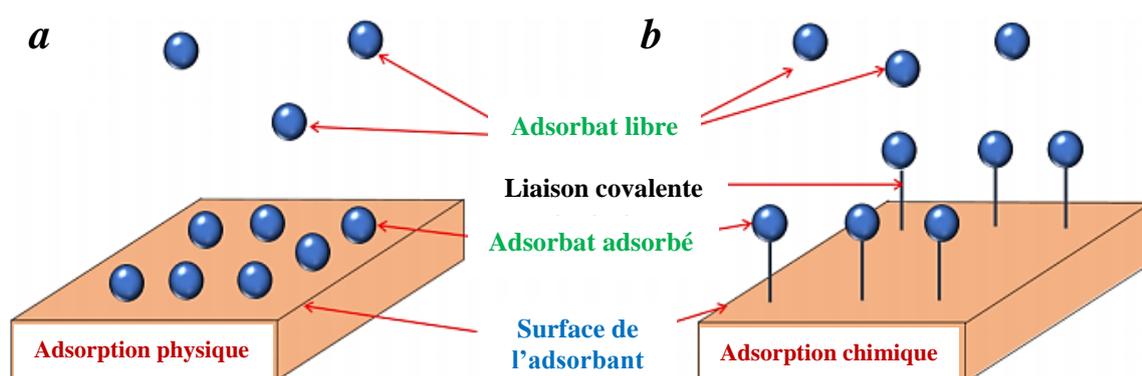


Figure I.2. Schéma de l'adsorption physique (a) et chimique (b) [23].



I.2.4. Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physique des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

I.2.4.1. Les charbons actifs [24]

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g.

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

I.2.4.2. Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

I.2.4.3. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés absorbantes.

I.2.4.4. Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés absorbantes.



Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$. mais, ils présentent une bonne sélectivité [25].

I.2.4.5. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [26].

I.2.4.6. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [27].

I.2.4.7. Les adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus



de charbon actif 2000 m²/g [28].

I.2.4.8. Les adsorbants naturels

Les biosorbants sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption non négligeable. Plusieurs sous-produits et résidus agricoles ou agroalimentaires peuvent être utilisés en adsorption, comme :

- Déchets de fruits : les noyaux d'olives ; les coquilles d'amandes ; d'abricot et de pêche, la peau de grenade et d'orange ;
- Déchets agricoles : Xiulin et al. [29] ont utilisé la feuille de lotus pour l'élimination de bleu de méthylène ;
- Déchets industriels : tels que le charbon dérivé du caoutchouc de pneu, les boues de traitements, la moelle de bagasse (qui est un déchet significatif de l'industrie de canne à sucre) ;
- Déchets d'algues et de fruits de mer : tels que les algues vertes, la chitine qui est trouvée dans la paroi cellulaire de quelques champignons. Liu et al. [30] ont utilisé ce déchet comme adsorbant pour l'élimination de bleu de méthylène.

I.2.5. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide [31].

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps (t). L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [32]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le pseudo-premier ordre, la loi de la vitesse d'adsorption est donnée par la relation suivante :



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

On obtient après intégration et application des conditions aux limites la forme intégrée suivante ; applicable aux données expérimentales :

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

La représentation graphique de la forme linéaire $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ permet de déterminer K_1 , qui représente la pente et q_e qui représente l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe.

Pour le pseudo-second ordre, l'expression de ce modèle est donnée par la relation suivante [32] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (\text{I.3})$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_t : quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g),

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}),

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (mg/g.min),

t : temps de contact (min).

La pente de la courbe $\frac{t}{q_t} = f(t)$ représente $1/q_e$ et l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe représente $\frac{1}{K_2 q_e^2}$.

Le processus d'adsorption peut également être contrôlé soit par une ou plusieurs étapes contribuant au transfert du soluté du cœur de la solution vers la surface du solide. Dans les systèmes fortement agités, la diffusion à travers le film (diffusion externe) est rapide comparée à la diffusion intra-particulaire. Cette dernière est explorée à l'aide du modèle de Weber et Morris qui s'exprime comme suit [31] :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + c \quad (\text{I.4})$$

Où : K_d est la constante de vitesse ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) et c une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g). Plus la constante c est élevée, plus important est l'effet de la couche limite



sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra-particulaire [31].

I.2.6. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [33].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation [34] :

$$x = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (\text{I.5})$$

Avec :

x : masse de soluté adsorbée (mg),

C_0 : concentration initiale en soluté dans la solution (mg.L^{-1}),

C_e : concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution (mg.L^{-1}),

V : volume de la solution (L).

La quantité de soluté adsorbée (notée q_e en mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{I.6})$$

m est la masse de l'adsorbant (g).

La grande majorité des isothermes peut être classée en quatre types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [33].



a. Courbes de type S

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées. La forme S, dite « sigmoïdale ».

b. Courbes de type L

Les isothermes de type L, aussi appelées isothermes de Langmuir sont les plus fréquentes. La présence d'un palier indique que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré du recouvrement augmente et est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [35].

Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [36, 37].

c. Courbes de type H

Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant. La forme H, dite de « haute affinité ».

d. Courbes de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à obtention d'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 de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [38]. La forme C, dite de « partition constante ».

Les isothermes d'adsorption (figure II.4) peuvent être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption des polluants organiques en fonction des propriétés et de la composition de l'adsorbant [39]. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de



l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs [40].

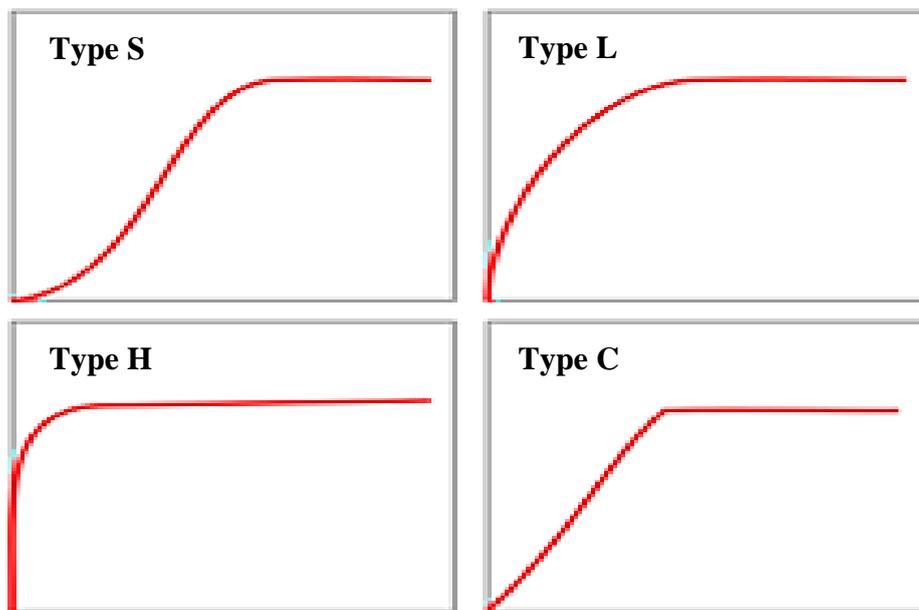


Figure I.3. Les principes types d'isothermes d'adsorption [40].

I.2.6.1. Modèle de Langmuir

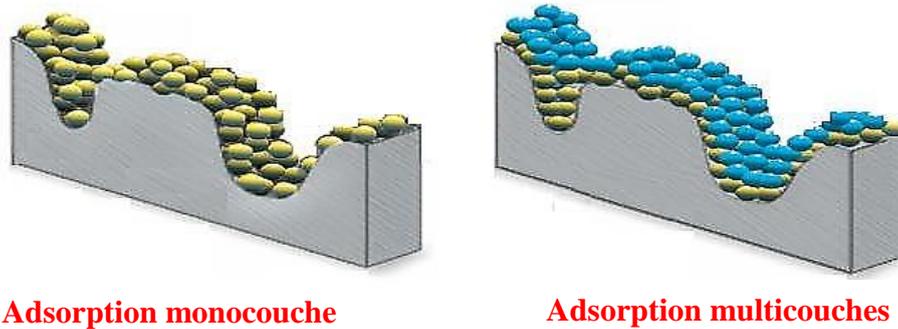
Le modèle de Langmuir [40] est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ♦ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ♦ chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ♦ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

D'après Langmuir, le phénomène d'adsorption est considéré comme un processus dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté. L'équation de Langmuir est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (I.7)$$



**Adsorption monocouche****Adsorption multicouche***Figure I.4. Modèle d'adsorption en monocouche [41].*

L'équation de Langmuir (équation I.7) peut être linéarisée sous la forme la plus utilisée :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.8})$$

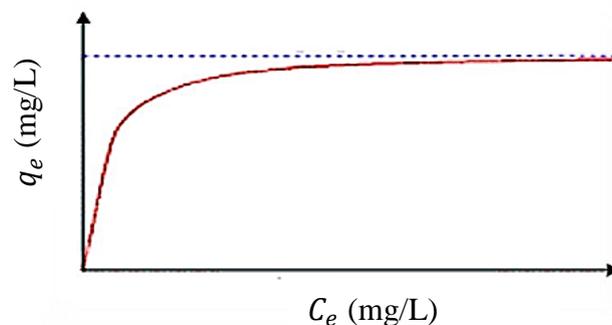
Avec :

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg.l⁻¹),

q_m : capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g),

K_L : constante de langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (l/mg).

*Figure I.5. Courbe illustrant le modèle de Langmuir [42].*

En portant ($1/q_e$) en fonction de ($1/C_e$), on obtient une droite de pente ($1/K_L$) et d'ordonnée à l'origine ($1/q_m$) ; cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre K_L et q_m .

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté R_L , donné par la relation :



$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.9})$$

C_0 est la concentration initiale en corps dissous (mg.L^{-1}),

- Si $R_L > 1$: les conditions du processus d'adsorption sont défavorables ;
- Si $0 < R_L < 1$: les conditions du processus d'adsorption sont favorables ;
- Si $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire.

La constante de Langmuir K_L (L/mg) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG^0 en J/mol) qui représente la différence entre l'état initial du système (adsorbat libre en solution) et l'état final (adsorbat entièrement adsorbé), par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (\text{I.10})$$

Où R est la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et T la température ($^\circ\text{K}$). Pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG^0 est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG^0 est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat [42].

I.2.6.2. Modèle de Freundlich

Pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide, Freundlich a proposé un autre modèle représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et qui, consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et qui se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner que ce modèle s'applique dans le cas des solutions diluées et peut être décrit par l'équation suivante [43, 44] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l),

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich.



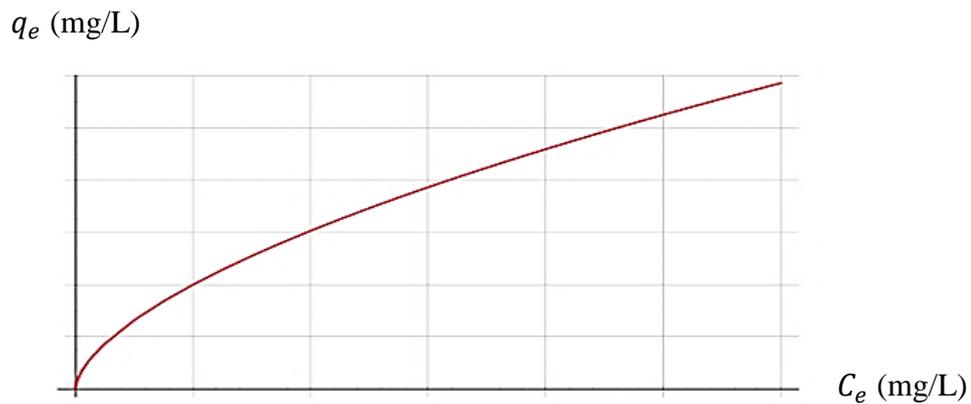


Figure I.7. Courbe illustrant le modèle de Freundlich [45].

Selon Freundlich, cette équation admet les hypothèses suivantes [45] :

- Adsorption en multicouche ;
- Site d'adsorption énergétiquement hétérogène ;
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;
- Interaction adsorbant-adsorbat prise en compte ;
- Limitation en milieu dilué ; le modèle n'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations ;
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation des sites.

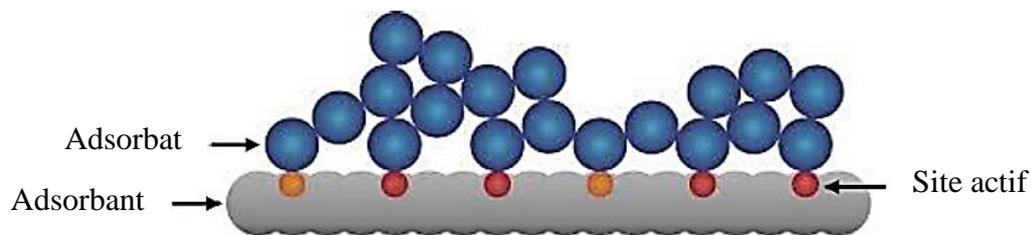


Figure I.6. Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [45].

L'équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant la courbe $\ln q_e = f(\ln C_e)$, l'ordonnée à l'origine représente $\ln K_f$ et la pente $\frac{1}{n}$.



La forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants :

- $1/n = 1$, L'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$, L'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$, L'isotherme est concave de type L.

I.2.6.3. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité [46] peut être due à :

- ♦ La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- ♦ L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I.13})$$

K_T et b_T : constantes d'isotherme de Temkin,

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1}),

C_e : concentration à l'équilibre en solution (mg.L^{-1}),

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : température absolue (K).

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme :

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (\text{I.14})$$

$$\text{tel que } B = \frac{RT}{b_T} \quad (\text{I.15})$$



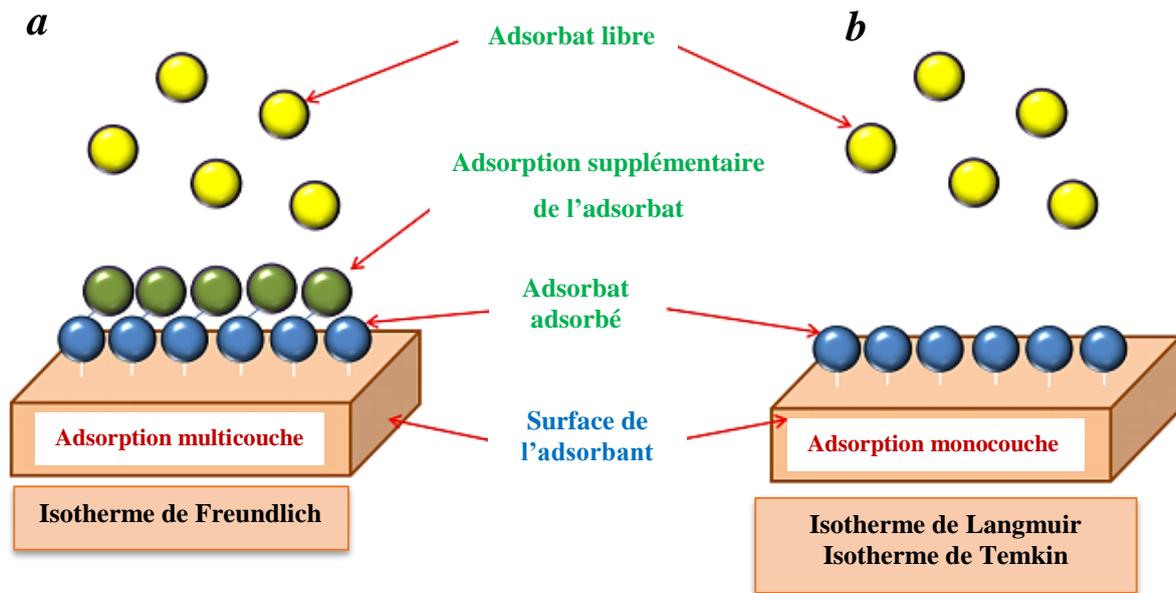


Figure I.8. Illustration du profil d'adsorption dans les types (a) multicouche et (b) monocouche [46].

I.2.7. Etude thermodynamique

D'une façon générale, une variation ou une transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation [47] :

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_d \quad (\text{I.16})$$

Où ;

R : est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : est la température (K).

K_d : est la constante de distribution de l'adsorption à l'équilibre qui est défini comme :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{I.17})$$

L'énergie de Gibbs (ΔG^0) est composée de deux termes, un terme enthalpique ΔH^0 qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ΔS^0 qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation qui relie ces trois grandeurs thermodynamiques est [47] :



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.18})$$

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 sont déterminés en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_C = R \Delta S^0 - RT \Delta H^0 \quad (\text{I.19})$$

Avec :

$$K_C = C_e \cdot C_0 - C_e \quad (\text{I.20})$$

K_C : constante d'équilibre,

ΔG^0 : enthalpie libre (Joule/ mole),

ΔH^0 : enthalpie (Joule/mole),

ΔS^0 : entropie (joule/mole.K),

T : température absolue (K),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat,

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat,

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314$ Joule/mole K).

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est donné par la valeur de l'énergie d'activation du processus d'adsorption (E_a). Les constantes de vitesse du modèle second ordre sont utilisées pour estimer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius [47] :

$$K_C = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.21})$$

I.2.8. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption et les plus importants sont : la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant [45].

I.2.8.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée à



basses températures.

I.2.8.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- ♦ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- ♦ de sa structure et de la taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- ♦ de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- ♦ de sa concentration.

I.2.8.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

a) Surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

b) Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [48].



c) Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

d) Affinité

Pour les substrats, l'affinité croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [48, 49].

e) Le pH

C'est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend des origines des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation, etc.). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

I.2.9. Utilisation industrielle de l'adsorption

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux ou d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels. Cependant, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique [49].

a) Application de l'adsorption en phase gazeuse

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbeur est par nature intermittent et doit comporter deux phases [50] :

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne : point de rupture ou point de fuite ;
- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte



à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbat. A titre d'exemple, on peut citer :

- Le stockage des gaz permanents ;
- Fractionnement des mélanges gazeux ;
- La récupération des solvants ;
- Dessiccation des gaz ;
- La purification de l'hydrogène.

b) Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides. Bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent :

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique).

I.3. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination de la fuchsine basique

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination de la fuchsine basique. Nous citons ci-après quelques travaux réalisés.

Belma et al. [51] ont réalisé une étude sur la préparation et la caractérisation de feuilles de graphène décorées de nanoparticules de platine (Pt) et de palladium (Pd) et leur utilisation pour l'élimination de la fuchsine basique et de carmin d'indigo. Une solution d'ammoniac (NH_3 à 25 %), du sodium borohydrure (NaBH_4), du chlorure de platine (II) (PtCl_2), du chlorure de palladium (II) (PdCl_2), du persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), de l'éthanol et du méthanol ont été



utilisées dans cette étude. Tous les produits chimiques employés dans l'étude étaient de qualité analytique et utilisés tels que reçus sans purification. Les agents réactifs utilisés dans l'analyse de l'activité antioxydant étaient le 2,2-azinobis (acide 3-éthyl-benzothiazoline-6-sulfonique) (ABTS), le bis(neocuproïne : 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline) cuivre(II) et 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH). Du graphite de qualité commerciale, de la poudre thermiquement expansée TIMREX® BNB909, gracieusement fourni par IMERYS Carbone & Graphite (Suisse) a été utilisé comme matériau de départ pour préparer des nanofeuilles de graphène. La densité, la surface, la taille moyenne des particules et le nombre d'adsorption d'huile (OAN) des particules de graphite épuisé (EG) ont été rapportés comme $2,24 \text{ g cm}^{-3}$, $28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $85,2 \text{ }\mu\text{m}$ et $150 \text{ mL } 100 \text{ mg}^{-1}$, respectivement par le producteur.

Dans cette étude, des nanofeuilles de graphène, préparées par voies d'oxydation et de réduction chimiques via la méthode Modified-Hummer, ont été ornées avec succès avec des nanoparticules de platine (Pt) et de palladium (Pd). Les caractéristiques structurales et morphologiques des nanocomposites graphène-métal obtenus ont été caractérisées par les méthodes FTIR, DRX, MEB et MET. Les valeurs de l'activité anti-oxydante (AOA) des nanocomposites ont été déterminées.

Selon la méthode DPPH. Il a été constaté que les nanocomposites graphène-métal présentaient une activité de piégeage des radicaux libres supérieure à celle de la méthode DPPH. Une activité de piégeage des radicaux libres supérieure à celle de plusieurs types de nanoparticules de métal noble, bien que les nanocomposites soient constitués d'une quantité beaucoup plus faible de sites métalliques actifs que les poudres de métaux nanocristallins. Il a donc été rapporté que les nanocomposites graphène-métal pouvaient être utilisés avec succès pour la photocatalyse de l'ozone et des colorants « fuchsine et carmin d'indigo » sous irradiation lumineuse.

La recherche de **Modwi et al. [52]** concerne la synthèse d'un composite mésoporeux caractérisé par une surface élevée et une capacité d'adsorption supérieure afin d'étudier son efficacité à éliminer les molécules de colorants dangereux et nocifs de l'eau. Le composite mésoporeux synthétisé à base de nitrure de carbone graphitique, MgO/g-C₃N₄ (MGCN), a été préparé avec succès par la méthode de sonication dans une solution méthanolique suivie d'une évaporation et d'une calcination. La configuration, la phase cristalline, les propriétés de surface, la liaison chimique et l'étude morphologique des nanomatériaux fabriqués ont été étudiées par DRX, BET, FESEM, HRTEM, XPS et FTIR. Les nanomatériaux obtenus ont été utilisés comme sorbants des colorants Rouge Congo (CR) et Fuchsine basique (BF) à partir de solutions



aqueuses. Les études expérimentales d'élimination par lots révèlent que l'élimination des colorants CR et BF d'une solution aqueuse sur la surface du MGCN a été très rapide et dépendait du pH. L'élimination la plus élevée des polluants CR et BF se produit, respectivement, à pH 5 et 7. L'adsorption des colorants CR et BF sur la surface du MGCN était bien ajustée avec une cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir. Dans ce contexte, la capacité d'élimination maximale du nanocomposite pour le CR et le BF a été observée à 1250 et 1791 mg g⁻¹ respectivement. Cette étude confirme que le composite MGCN est un adsorbant évident et efficace du CR, du BF et d'autres colorants organiques des eaux usées.

L'étude de **Bessashia et al.** vise à valoriser les déchets de coquilles d'œufs en explorant leur membrane (ESM) pour l'élimination d'un colorant toxique (Fuchsine Basique, BF), en mode batch à 293 °K [53]. L'analyse DRX confirme la nature amorphe de l'ESM tandis que la spectroscopie FTIR révèle la présence de plusieurs groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle (-OH), sulfhydryle (-SH), carboxyle (-COOH) et amino (-NH₂). Les observations morphologiques par MEB indiquent sa microstructure fibreuse. L'analyse BET montre une surface de 11,56 m².g⁻¹ et la présence de mésopores d'un volume de 6,173.10⁻³ cm³.g⁻¹. La valeur du pH au point zéro de l'ESM est de 7,05. L'influence de la dose d'adsorbant, du temps de contact, du pH, de la température et de la concentration en colorant est examinée. La capacité d'adsorption la plus élevée, d'environ 48 mg.g⁻¹, est atteinte pour une concentration de colorant de 250 ppm, un pH de 6 et une température de 25 °C. De plus, on a constaté que l'adsorption suit une cinétique de pseudo-second ordre. L'analyse des données expérimentales en utilisant des formes linéaires basées sur les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin indique que le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques (énergie libre de Gibbs, enthalpie et entropie) révèlent que l'adsorption de BF sur l'ESM est un processus exothermique et spontané. Un mécanisme complet pour l'adsorption du BF par l'ESM a été proposé.

L'élimination par osmose de la fuchsine basique (BF) des échantillons d'eaux usées a été réalisée en utilisant des déchets agricoles recyclés de coques de pistaches (PNS) par **El-Azazy et al.** [54]. Sept adsorbants ont été développés ; les coquilles brutes (RPNS) et les biomasses activées thermiquement à six températures différentes (250-500 °C). Deux mesures ont été mises en œuvre pour évaluer la performance des adsorbants utilisés : le % d'élimination et la capacité d'adsorption (q). Les résultats obtenus montrent que le RPNS s'est avéré être le meilleur parmi les adsorbants testés. Une approche intelligente par les plans d'expériences « Definitive



Screening Design (DSD) » a été utilisée pour tester l'impact des variables indépendantes sur la capacité d'adsorption du RPNS. Le pH, la dose d'adsorbant (AD), la concentration de colorant (DC) et le temps d'agitation (ST), étaient les variables testées. L'analyse de la variance (ANOVA), le contrôle, et les cartes de qualité ont aidé à établir le modèle de régression. La caractérisation a été effectuée par infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)/Raman ainsi que l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la microscopie électronique à balayage (MEB)/spectroscopie de rayons X à dispersion énergétique (EDX). L'aire de surface et les autres propriétés texturales ont été déterminées à l'aide de l'analyse Brunauer Emmett-Teller (BET). Une élimination de 99,71 % de BF avec une capacité d'adsorption de 118,2 mg/g a pu être obtenue en utilisant un mélange factoriel à pH 12, 100 mg/50 mL de RPNS, et 250 ppm de BF pendant 20 min. Les études d'équilibre révèlent que l'adsorption est une physisorption avec une énergie d'adsorption de 7,45 kJ/mol, comme l'indiquent les isothermes de Dubinin-Radushkevich (DR) et Langmuir. De plus, l'adsorption suit une cinétique de pseudo-second ordre par rapport au BF et est contrôlée par la vitesse d'adsorption.

L'étude réalisée par El Haddad [55] s'est concentrée sur l'équilibre, la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption du colorant fuchsin basique à partir d'une solution aqueuse en utilisant des coquilles de moules comme adsorbant. Les conditions optimales d'adsorption ont été identifiées en faisant varier le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la concentration initiale de colorant, et le temps de contact. Les données d'équilibre ont été fittées par les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Et un modèle de pseudo-second ordre a décrit au mieux la cinétique. Les données thermodynamiques ont montré que l'adsorption du colorant fuchsin basique sur les coquilles de moules était un processus réalisable, spontané et endothermique. L'analyse statistique a été réalisée en utilisant le khi-carré (X^2) et de l'erreur quadratique moyenne (EQM) pour évaluer le meilleur fit du modèle aux données expérimentales. Le modèle d'adsorption de la fuchsine basique par les coquilles de moules calcinées indique leur application potentielle comme adsorbant pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les colorants synthétiques organiques qui sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels,



notamment dans le secteur textile. Les rejets colorés sont réfractaires aux traitements biologiques et ils soulèvent des problèmes d'ordre sanitaire et esthétique. Il existe un grand nombre de procédés applicables à la suppression des colorants présents dans les eaux usées. Parmi toutes les méthodes employées, l'adsorption s'est avéré une technique prometteuse dans le traitement des effluents textiles.

L'adsorption, qui est une technique bien connue aujourd'hui, est définie comme étant essentiellement une réaction de surface et les forces responsables de ce phénomène peuvent être de nature physique « physisorption » ou chimique « chimisorption ». Nous avons aussi présenté les différents types d'isothermes d'adsorption en exposant les modèles les plus utilisées pour illustrer ces isothermes.

Au cours de ce chapitre, nous avons aussi montré que l'adsorption a de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains métaux lourds. Cependant, son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. Ainsi, l'influence des paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption.





Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du colorant utilisé.

II.1. Généralités sur le ciste

Le ciste, de la famille Cistacée, est un arbuste au feuillage persistant, à la forme buissonnante, assez compacte, évasée, qui s'épanouit particulièrement bien dans les sols rocaillieux ou rocheux du bassin méditerranéen d'où il est originaire : il aime donc le climat chaud, ne craint pas la sécheresse mais résiste assez peu au froid en dessous de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ voire $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il pousse aussi à l'état sauvage dans la garrigue et le maquis, ce qui constitue un atout notamment lorsque des incendies ravagent des secteurs puisque le ciste est pyrophyte, c'est à dire qu'il se régénère et repousse après un incendie. Les feuilles sont opposées, entières, oblongues à lancéolées, mesurant jusqu'à 10 cm de long, avec un bord ondulé et une texture collante, de couleur vert foncé à gris-vert selon les espèces [56].



Figure II.1. Le ciste.

Les cistes fleurissent en avril à mai. Les fleurs simples, doit être solitaires ou groupées, peuvent atteindre 10 cm de diamètre. Elles sont blanches, roses, pourpres, avec ou sans une tache pourpre à la base des pétales à l'aspect soyeux. Cette floraison dure 2 mois.



II.2. Méthodologie de préparation de la matière végétale « adsorbant »

Après la cueillette de ciste, mars 2020 dans la région de Toudja, wilaya de Bejaia, l'échantillon a été lavé afin d'éliminer la poussière et toutes particules étrangères. Ensuite, elle a été séchée dans une étuve ventilée à 40 °C pendant 24 heures. Cette étape est très importante et a pour but de réduire la teneur en eau afin de neutraliser les activités bactériennes et les champignons conduisant ainsi à une conservation des produits alimentaires pour une longue durée.

Après séchage, celle-ci est finement broyée dans un broyeur électrique afin d'obtenir une poudre homogène et conservée dans une boîte à conserve. La poudre a été utilisée sans aucun traitement préliminaire.

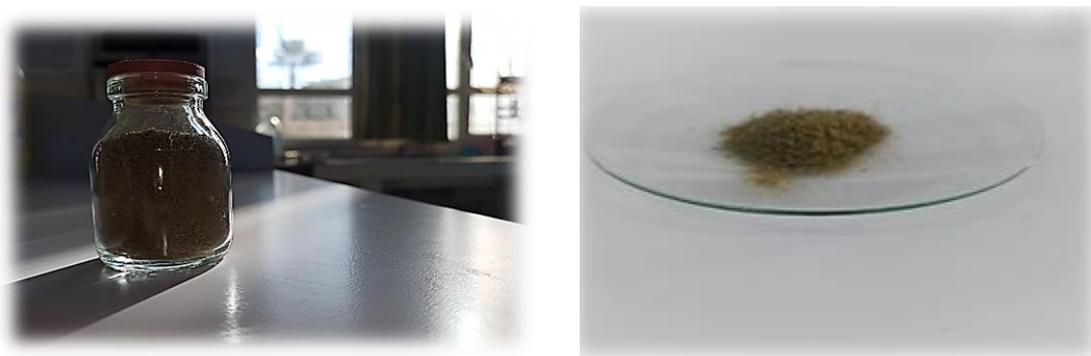


Figure II.2. Poudre de ciste.

II.3. Généralités sur le colorant

La fuchsine est un colorant de couleur rouge de type phénylméthane, contient principalement trois composants à savoir la pararosaniline, la rosaniline et le magenta II [53]. Dans certains cas, elle peut virer au violet (fuchsia). Elle est utilisée dans de nombreuses applications, y compris mais sans s'y limiter, la coloration des tissus, la coloration de matériaux biologiques matériaux comme le coton, l'orlon, le papier et le cuir [52], la coloration des noyaux, des tissus et des muscles en plus que le suivi de certaines protéines [53].

La fuchsine est également utilisée dans la coloration de Gram, une coloration qui permet d'obtenir des informations sur les bactéries présentes dans une substance. En radiothérapie, elle sert à réaliser des tracés (tatouages). On distingue trois types de fuchsines : la fuchsine basique, la fuchsine de Schiff L et la fuchsine de Schiff C [57].

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 [57].

Tableau II.1. Propriétés chimiques et physiques du colorant.

Nom	Fuchsine basique
Couleur	Rouge violacé
Formule brute	$C_{20}H_{20}N_3.HCl$
Masse moléculaire (M)	337,85 g/mol
Solubilité	Soluble dans l'éthanol et l'eau
Odeur	Aucune odeur
Densité (D)	0,6 g/cm ³

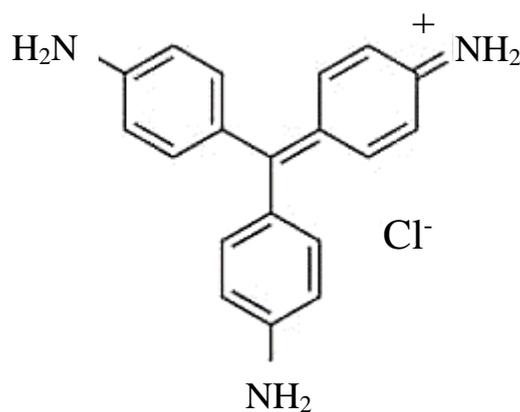


Figure II.3. Structure de la fuchsine basique.

La solution mère de la fuchsine basique (notée FB) de concentration 500 ppm a été préparée par dissolution de la poudre dans un litre d'eau distillée. Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration de fuchsine basique au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV-Visible.





Figure II.4. Solution de la fuchsine basique.

II.4. Méthodes d'analyses

II.4.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse qui permet de déterminer l'absorbance d'une substance chimique en solution, c'est-à-dire sa capacité à absorber la lumière qui la traverse. L'absorbance d'une substance chimique dépend de sa nature, sa concentration ainsi que de sa longueur d'onde à laquelle on l'étudie [57].

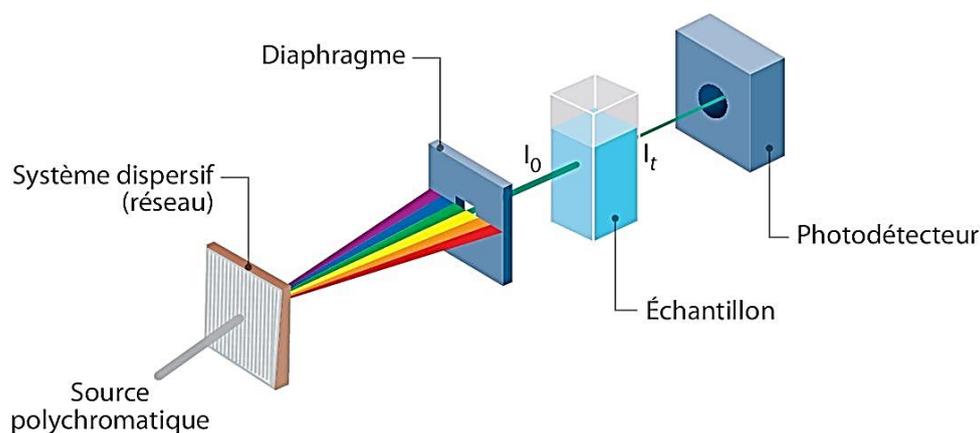


Figure II.5. Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

Le principe du spectrophotomètre UV-Visible est de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Dans la pratique, l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la



lumière après son passage au travers d'une cuve contenant la solution à étudier. L'intensité de la lumière monochromatique émise (I_0) est connue. À partir de la mesure de l'intensité de la lumière transmise (I), l'appareil donne l'absorbance (A) selon la formule suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

A : Densité optique (ou absorbance),

I_0 : Faisceau de la lumière monochromatique incident,

I : Faisceau de la lumière sortant,

L : Epaisseur de la cuve d'analyse,

C : Concentration de la substance absorbante,

ε : Constante de proportionnalité.

Afin d'obtenir un spectre UV-Visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible).

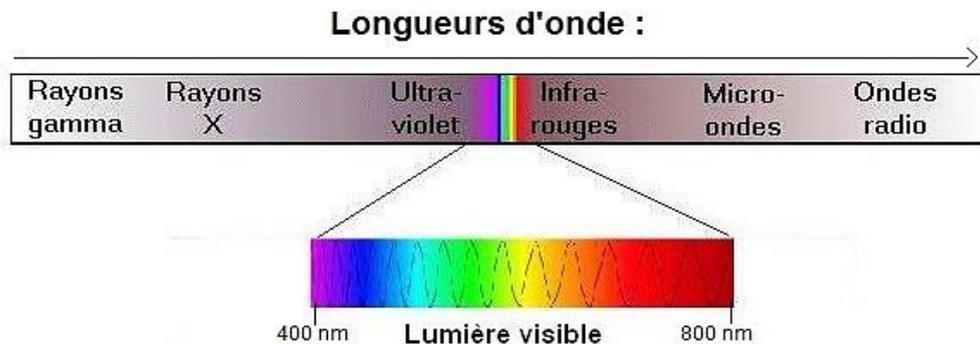


Figure II.6. Domaine de la lumière visible.

La spectroscopie UV-Visible présente les avantages suivants :

- Idéale pour les analyses dans les deux domaines UV et Visible ;
- L'analyse est rapide dotée d'une bonne précision et facile à utiliser ;
- Polyvalente et économique ;
- Offre un balayage de longueur d'onde de 190 à 1100 nm.



Dans notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu UV-1280 (figure II.7).



Figure II.7. Photo de l'appareil UV-Visible utilisé dans cette étude.

A partir de la solution mère du colorant (fuchsine basique) de concentration 500 ppm, nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 0,5 à 9 ppm par dilutions successives comme il est indiqué dans la figure II.8. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible.



Figure II.8. Les différentes solutions de la courbe d'étalonnage.

Ensuite, nous avons établi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance optique mesurées à une longueur d'onde de 547,5 nm en fonction de la concentration C des solutions en colorant obéissant à la loi de Béer-Lambert. La figure ci-dessous représente la courbe d'étalonnage.



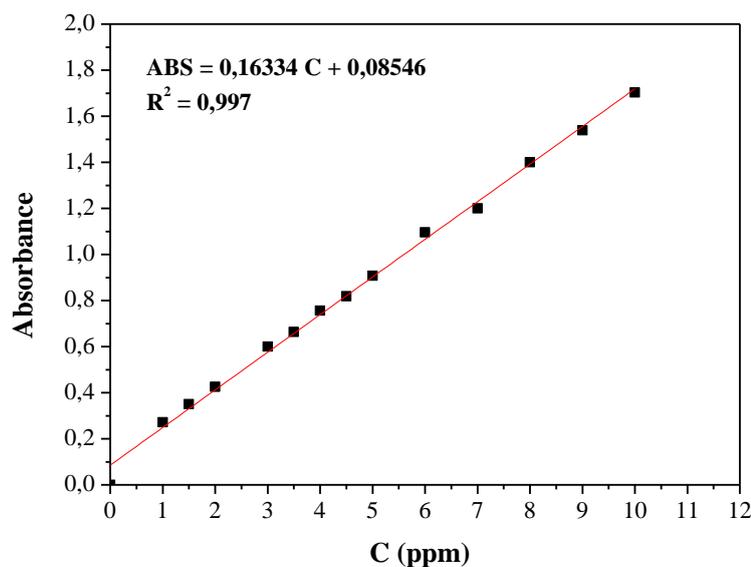


Figure II.9. Courbe d'étalonnage.

II.4.2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est l'une des techniques d'investigation structurale les plus utilisées. C'est la mesure de la longueur d'ondes et de l'intensité de la lumière infrarouge moyenne pour un échantillon. L'infrarouge moyen dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. La longueur d'onde des bandes d'absorption infrarouge est caractéristique des types particuliers de liaisons chimiques, et la spectroscopie infrarouge trouve sa plus grande utilité dans l'identification des échantillons. La haute sélectivité de la méthode rend possible l'estimation de la substance à analyser dans une matrice complexe. Cette méthode implique l'examen des mouvements de torsion, de courbure, de rotation et de vibration des atomes dans une molécule [58].

Les bandes d'absorption IR sont décrites soit par la longueur d'onde λ de la radiation absorbée en micromètres, soit par sa valeur inverse (nombre d'onde). L'excitation vibrationnelle peut être envisagée simplement en considérant deux atomes A et B unis par une liaison comme étant deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de raideur k qui s'étend et se détend à une certaine fréquence ν .

Dans cette représentation, la fréquence des vibrations entre les deux atomes dépend à la fois de



la force de la liaison entre eux et de leurs masses atomiques. En fait, on peut démontrer qu'elle est régie par la loi de Hook qui décrit le mouvement d'un ressort [58] :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{II.2})$$



Figure II.10. Spectrophotomètre infrarouge à Transformée de Fourier.

II.5. Les paramètres expérimentaux

II.5.1. Effet du temps de contact

Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées dans un système batch, dans un bécher de 250 mL, où la dose d'adsorbant est de 5 g.L⁻¹, de concentration en fuchsine basique de 20 ppm et à température ambiante. Le mélange est soumis à une agitation mécanique à vitesse d'agitation de 150 tr/min et des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps pour la détermination du taux d'élimination de FB.

Le taux d'élimination de FB est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbé à l'instant t donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse [13].

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{en \%}) \quad (\text{II.3})$$

où C_0 est la concentration initiale de BM dans la solution.

C est la concentration à l'instant t de BM dans la solution.





Figure II.11. Solution de la fuchsine basique avant et après 60 min d'adsorption.

II.5.2. Effet de la concentration initiale de la fuchsine basique

A partir de la solution mère de FB, nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 10 à 100 ppm. Celles-ci sont, par la suite, mélangées, sous agitation mécanique à 150 tr/min pendant 1 heure, avec la dose optimale de la poudre de ciste (5 g.L^{-1}) et à température ambiante.

II.5.3. Effet de la dose d'adsorbant

Des doses variantes (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 et 6 g.L^{-1}) de la poudre de ciste sont mises en contact avec des solutions aqueuses de colorant de volume 250 mL et de concentration 20 ppm et à température ambiante. Le mélange est soumis à une agitation mécanique et des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps pendant 60 minutes d'adsorption pour la mesure de l'absorbance.

II.5.4. Effet du pH

L'influence du pH sur le taux d'élimination de la fuchsine basique a été étudiée en utilisant un pH-mètre « AD 1030 pH/mV et température Meter ». Les expériences ont été réalisées en mélangeant 5 g.L^{-1} de la poudre de ciste avec 250 mL de la solution de FB à 20 ppm. Le pH des solutions a été ajusté à des valeurs allant de 2 à 10 par addition de quelques gouttes de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M.



II.5.5. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain marié permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20, 30, 40, 50 et 60 °C). Les expériences ont été réalisées en mélangeant 250 mL de la solution de FB à une concentration de 20 ppm avec 5 g.L⁻¹ de la poudre de ciste, et sous agitation mécanique de vitesse de rotation pendant 1 heure. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.

II.5.6. Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination de la fuchsine basique a été étudiée en utilisant un agitateur mécanique à des valeurs précises de : 50, 100, 150, 200 et 250 tr/min. Les expériences ont été réalisées en suivant le même protocole expérimental décrit précédemment (§ II.5.5).

II.5.7. Effet de la force ionique

Les eaux industrielles et naturelles contiennent beaucoup de sels, ces derniers peuvent avoir un effet considérable sur l'adsorption et par conséquent l'élimination de certains polluants organiques et inorganiques. Donc, il est très important d'évaluer l'effet de la force ionique de trois sels modèles NaCl (0,05 ; 0,1 et 0,5 M), Na₂CO₃ (0,1 M) et Na₂SO₄ (0,1 M) pour étudier leurs influences sur l'adsorption de FB sur la poudre de ciste. Les masses des sels sont ajoutées directement dans la solution de FB à une concentration de 20 ppm avec 5 g.L⁻¹ de la poudre de ciste (250 mL de solution), et sous une agitation de 150 tr/min.

II.5.8. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [56]. pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) de chaque matériau a été déterminé par la méthode électrochimique citée par Altenor et al. [58]. Pour cela, on a placé 50 mL de solution de NaCl à 0,1 M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution



de de H_2SO_4 1 M ou NaOH 1 M. On a ensuite ajouté, à chaque bécher, 5 g.L^{-1} de la poudre de ciste (adsorbant). Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{pzc} est obtenu en traçant $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$.

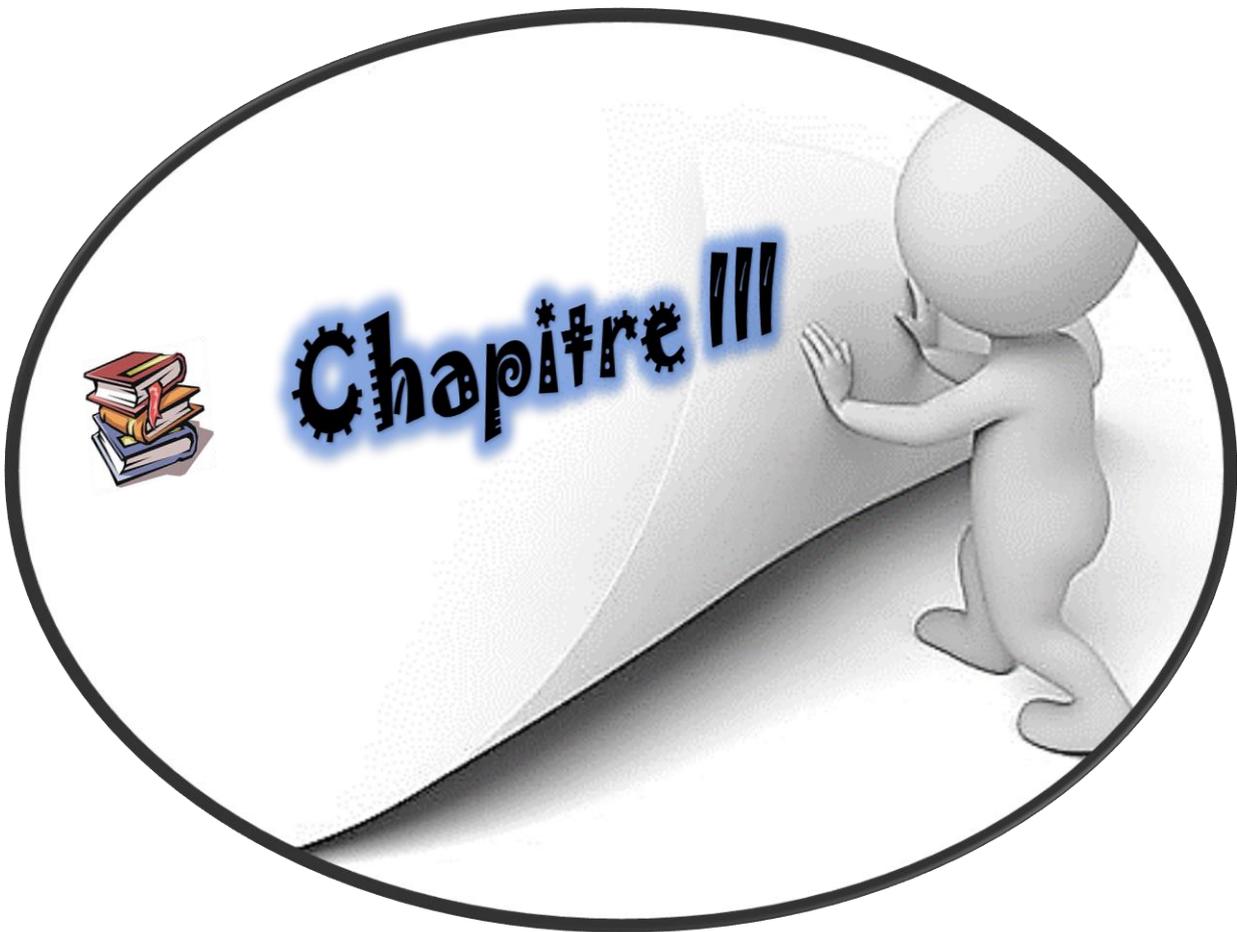
II.6. Conclusion

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes.

D'après la technique utilisée dans ce travail, nous pouvons conclure que notre méthode est plus simple et moins chère par rapport aux autres méthodes. Qui qualifie de dire que nous avons trouvé une méthode écologique et efficace pour le traitement de la fuchsine basique. Dont elle ne nécessite pas beaucoup de matériels ainsi que la plante utilisée répond à ces critères grâce à son caractère naturel et écologique.

Ce travail s'inscrit aussi dans le cadre de la valorisation des plantes sauvages.





III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de l'étude de l'élimination de la fuchsine basique par la poudre de ciste, utilisée à l'état brut sans traitement préalable. Ce colorant est connu pour sa toxicité et ses effets cancérigènes aux côtés d'une faible biodégradation. C'est ainsi que de nombreux chercheurs ont porté un intérêt particulier à la mise en œuvre des méthodes permettant son élimination complète ou partielle des solutions aqueuses. Comme il a été indiqué dans le chapitre I de ce travail, l'adsorption est l'une des méthodes les plus sollicitées par excellence. On trouve dans la littérature plusieurs matériaux de nature différente qui ont été appliqués comme adsorbants de la fuchsine basique (FB).

Afin d'optimiser le rendement d'élimination de la fuchsine basique, plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés à savoir : le temps de contact, la concentration initiale en FB, la dose de la poudre de ciste, le pH, la température, la vitesse d'agitation et la force ionique. La concentration résiduelle de la fuchsine basique a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature : modèle cinétique du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant trois modèles empiriques : modèle de Langmuir, Freundlich et celui de Temkin.

III.2. Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), ou le point isoélectrique, correspond à la valeur de pH pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface de l'adsorbant est nulle [59]. A pH inférieur à pH_{pzc} , la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur à pH_{pzc} , elle est négative. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

La figure III.1 représente la courbe portant $\Delta pH = pH_f - pH_i$ en fonction de pH_i obtenus en présence de ciste. Le point de charge nulle (pH_{pzc}) correspond à l'intersection de cette courbe



avec l'axe des abscisses.

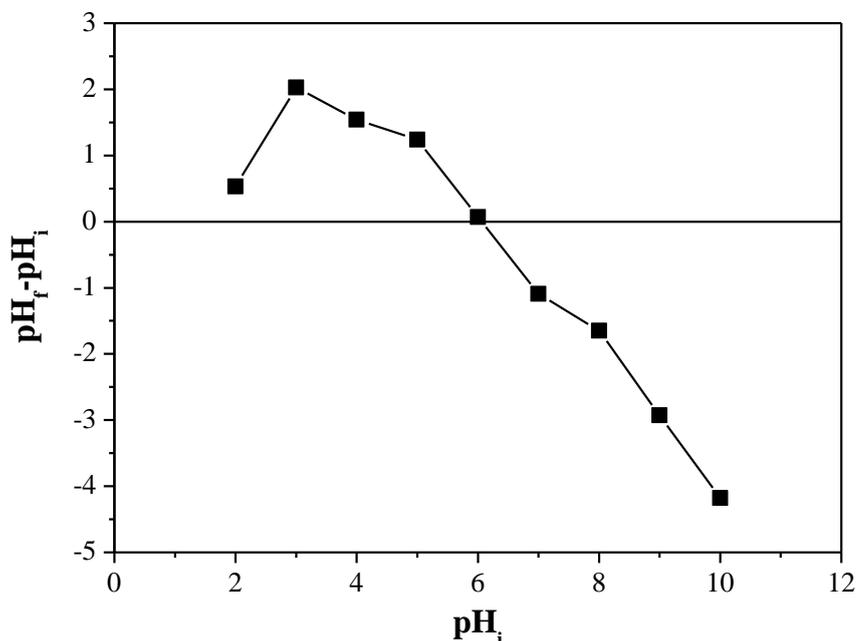


Figure III.1. Courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ pour la détermination du point de charge nulle (pH_{pzc}) de la poudre de ciste.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la valeur de pH_{pzc} est de 6. Pour des pH de la solution inférieur au pH_{pzc} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront protonnés par un excès de protons H^+ et le support devient un échangeur anionique. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface de l'adsorbant seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient alors échangeur cationique favorisant ainsi l'adsorption des colorants cationiques avec augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant [60].

III.2.2. Analyse par spectroscopie IRTF-ATR

L'analyse spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR) est d'une importance capitale et permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels présents dans un matériau donné. La figure III.2 représente les



spectres IRTF-ATR avant et après adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste.

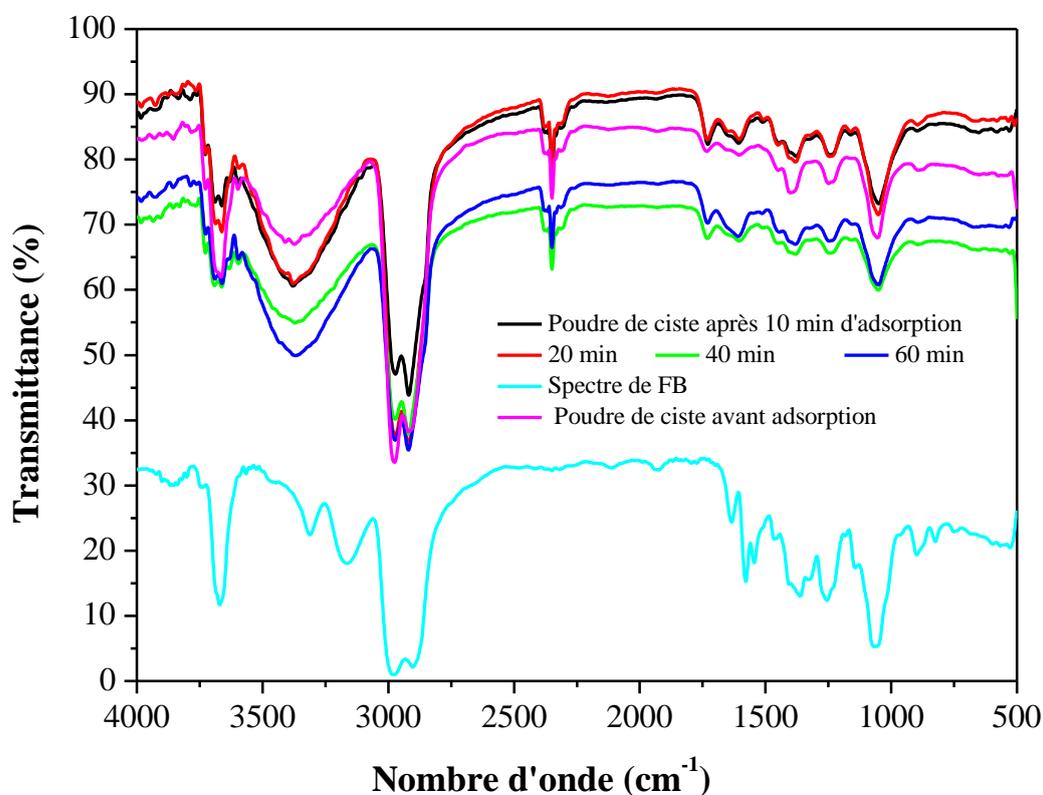


Figure III.2. Spectres IRTF-ATR de ciste.

Le tableau III.1 rassemble les bandes de vibration correspondantes à la région spectrale dans le domaine infrarouge situé entre 500 et 4000 cm^{-1} . Les spectres Infrarouges de ciste montrent la présence d'une bande près de 3690 cm^{-1} qui indique la présence d'un alcool libre, une autre bande enregistrée à 3361 cm^{-1} qui est représentative d'une amine primaire. Quant à la bande située à 2971 cm^{-1} , elle correspond aux vibrations d'élongation d'un acide carboxylique OH symétrique. Une bande à 2922 cm^{-1} correspond aux groupements alcanes.

Le spectre révèle aussi la présence d'une bande située à 2340 cm^{-1} qui indique la présence d'un acide carboxylique, une autre bande enregistrée à 1733 cm^{-1} caractérisant les ester aliphatique saturé, une bande située à 1405 cm^{-1} correspond à la liaison d'élongation N=N, une bande située à 1231 cm^{-1} correspond aux vibrations de formation d'alcanes et une bande à 1051 cm^{-1} correspond aux vibrations amine aliphatique.



Tableau III.1. Bandes d'adsorption de ciste [61, 62].

Les pics (cm ⁻¹)	Fréquences (cm ⁻¹)	Liaisons	Composés
3690	3650-3590	O – H	Alcool libre
3361	3400-3330	NH ₂	Amine primaires
2971	2500-3300	ν OH liés (large)	Acide carboxylique
2922	2929-2912	ν CH ₂ symétrique	Alcanes
2340	3200-2500	O – H	Acide carboxylique
1733	1750-1730	ν C = O	Ester aliphatique saturé
1405	1500-1400	N = N	-
1231	1270-1230	ν C – O	Alcanes
1051	1220-1020	ν C – N	Amine aliphatique

III.3. Effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption de la fuchsine basique

III.3.1. Effet du Temps de contact

La cinétique d'adsorption nous donne des renseignements sur la vitesse et le mécanisme à laquelle l'adsorbat est éliminé. Elle représente une étude importante pour le processus d'adsorption. Elle permet ainsi de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption.

L'étude de la cinétique d'adsorption de FB en fonction du temps de contact sur la poudre de ciste, pour une concentrations initiales du FB de 20 ppm, un temps de contact de 4 heures, une dose d'adsorbant de 5 g.L⁻¹, un volume de solution de 250 mL et à température ambiante, est présentée sur la figure III.3.



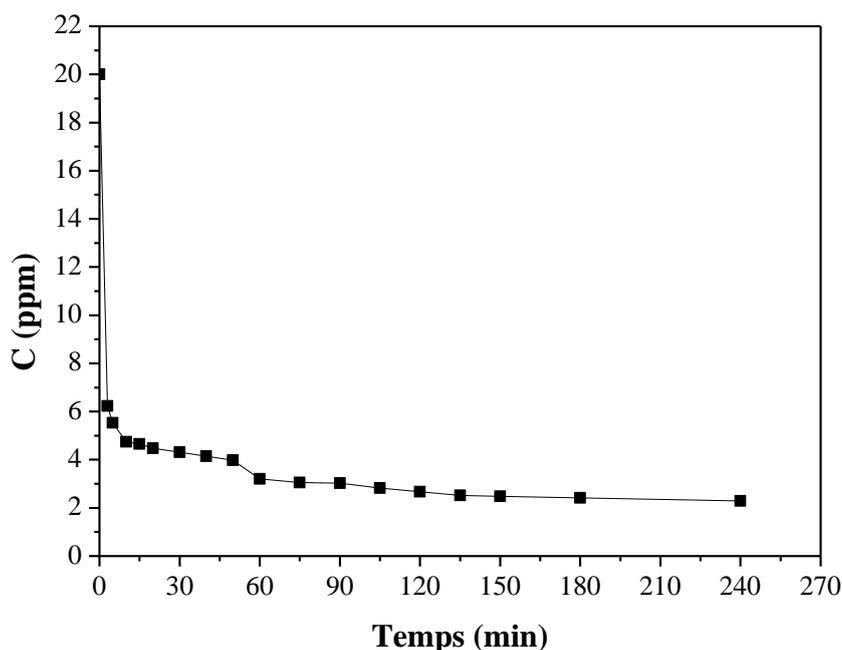


Figure III.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption de FB sur la poudre de ciste.

Les résultats expérimentaux montrés sur la figure III.3 indiquent que la courbe présente deux étapes distinctes. Pour les premières minutes, l'existence de nombreux sites libres sur la surface de l'adsorbant permet une fixation rapide des molécules d'adsorbat. Cette étape est suivie d'une diffusion vers des sites moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites seront occupés [54]. Nous considérons que l'élimination de la fuchsine basique par la poudre de ciste est un processus rapide. Puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 60 minutes. Au-delà, la concentration de FB en solution reste pratiquement constante jusqu'à 240 minutes de réaction.

III.3.2. Effet de la dose d'adsorbant

Le dosage ou la masse de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de transfert de matière pendant la réaction d'adsorption. Celui-ci assure un certain nombre de sites actifs capables d'interagir avec des molécules ou ions en solution. Néanmoins, ce dosage doit être bien étudié : un nombre de sites insuffisant crée une saturation non efficace, due à l'encombrement des espèces à adsorber autour des sites ; par contre, un nombre de sites en



excès favorise des interactions entre les sites occupés par les espèces adsorbées et ceux libres [57].

La figure III.4 représente la variation de la concentration résiduelle de FB en fonction du temps à différentes dose de la poudre de ciste.

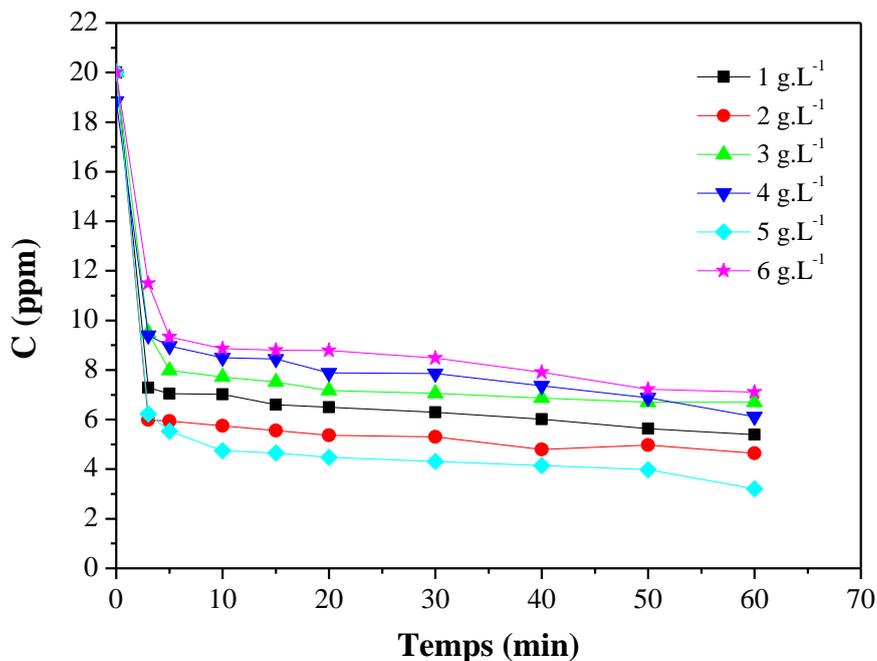


Figure III.4 Effet de la dose du ciste sur l'élimination du colorant FB en solution aqueuse ($C_0 = 20$ ppm, $V_{FB} = 250$ mL, $t = 60$ min. $v_{agitation} = 150$ tr/min et $T = 25$ °C).

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la concentration de FB en fonction de la dose du ciste ajoutée dans le milieu réactionnel. La dose optimale de ciste est de 5 g.L^{-1} ; soit une concentration de FB réduite en solution de 3,21 ppm. Il est clair que l'augmentation de la dose de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination de FB, une quantité accrue d'adsorbant implique une grande surface de contact ou d'échange adsorbant-adsorbé, et par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles. Ces déductions sont rapportées par différents auteurs [62].

L'estimation des rendements d'élimination de FB présentée sur la figure III.5 montre que les rendements de récupération de FB sont inversement proportionnels à la dose. Cette diminution du rendement en fonction de la dose peut être expliquée par [6, 47] :



+ tant que les quantités d'adsorbants ajoutées à la solution de colorant sont faibles, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbants permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;

+ Une grande quantité d'adsorbants crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de dose d'adsorbant.

+ D'après la figure III.5, il est aisé de voir que le rendement maximal de 83,95 % est enregistré à la dose de 5 g.L⁻¹ de ciste.

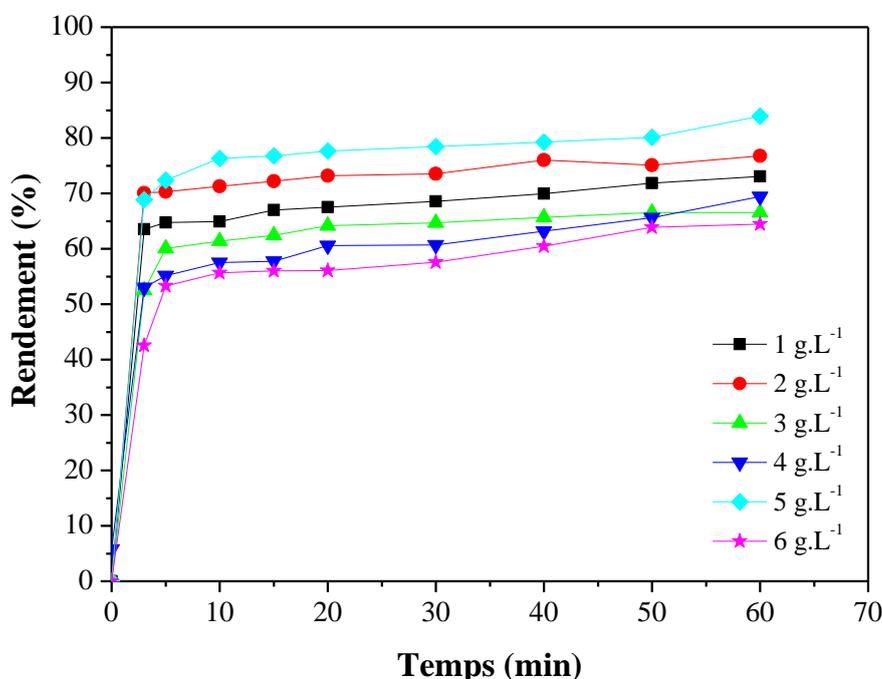


Figure III.5 Estimation des rendements de l'élimination de FB en solution aqueuse en fonction de la dose de la poudre de ciste.

III.3.3. Effet de la concentration initiale en colorant

La concentration initiale en colorant a un effet certain sur sa cinétique, pour cela on a varié la concentration de l'adsorbat du 10 à 100 ppm. La figure III.6 présente la variation des rendements d'élimination de la fuchsine basique en fonction du temps en présence de 5 g.L⁻¹



de ciste.

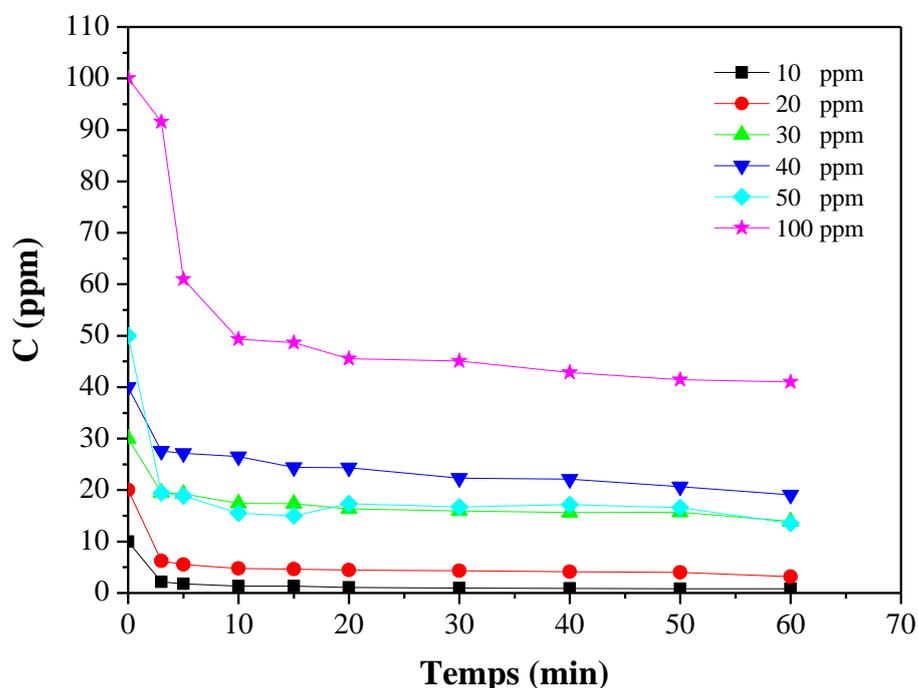


Figure III.6. Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de FB par la poudre de ciste.

$$V_{FB} = 250 \text{ mL}, m_{ciste} = 5 \text{ g.L}^{-1}, V_{agitation} = 150 \text{ tr/min et } T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

En analysant ces résultats, nous enregistrons une diminution des concentrations adsorbées, pour toutes les concentrations initiales, en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 10 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. Cependant, les résultats trouvés montrent que la rétention de FB est favorisée aux faibles concentrations initiales. Ce comportement est probablement dû à la saturation progressive, en fonction de la concentration, des sites d'adsorption et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible [45]. Ceci est confirmé par le calcul des rendements (tableau III.2) où nous constatons une diminution progressivement en fonction de la concentration initiale de FB et le meilleur rendement est obtenu à la concentration de 10 ppm (91,92 %).

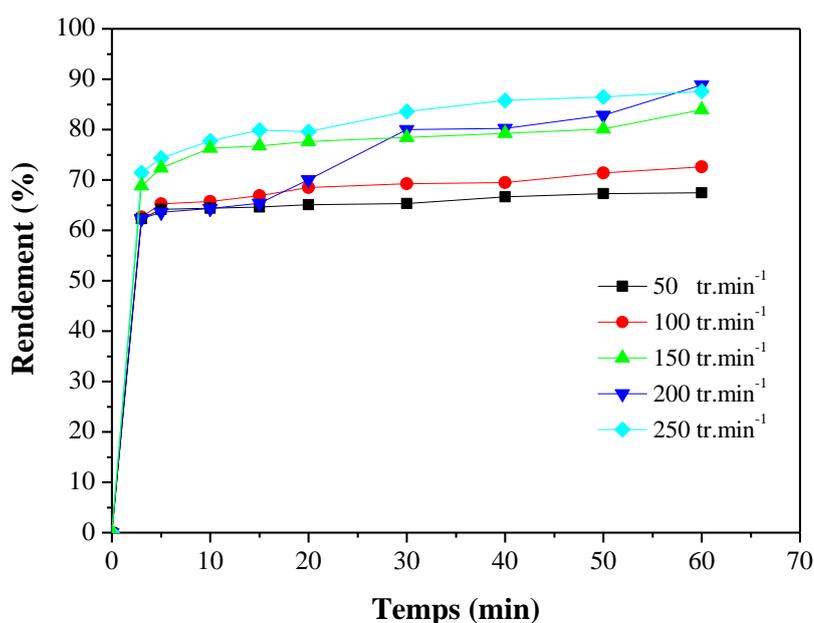


Tableau III.2. Effet de la concentration initiale de FB sur le phénomène d'adsorption.

Concentration initiale (ppm)	Rendement (%)
10	91,92
20	83,95
30	53,65
40	52,37
50	72,96
100	58,99

III.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Une faible agitation rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, alors qu'une agitation forte favorise ce contact. La dépense énergétique est alors plus importante dans ce cas. La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination de la fuchsine basique sur la poudre de ciste. Sur ce, cinq vitesses d'agitation ont été considérées : 50 ; 100 ; 150 ; 200 et 250 tr/min. Les essais sont réalisés sous les conditions optimales à température ambiante. Les résultats des cinétiques sont représentés sur la figure III.7.

**Figure III.7.** Effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination de FB.

Il peut être constaté, pour les différentes vitesses d'agitations que :

- ✚ Au début de processus, la quantité adsorbée en ions métalliques augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation ;
- ✚ L'équilibre d'adsorption est plus rapidement atteint avec les vitesses 50, 100 et 150 tr/mn ;
- ✚ Les taux d'adsorptions maximaux de l'ordre de 88 % sont enregistrés à l'équilibre pour les deux vitesses 200 et 250 tr/mn, il est de l'ordre de 83,94 % pour une agitation de 150 tr/mn alors qu'il est de l'ordre de 72,61 % pour 100 tr/mn. Ainsi, l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement.

III.3.5. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [63]. Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène d'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [64].

L'adsorption de la fuchsine par la poudre de ciste à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 30 à 60 °C. La température a été maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un bain marie et sous agitation mécanique. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 250 mL à la concentration de 20 ppm, avec une dose de 5 g.L⁻¹ de ciste et une durée de 60 minutes.

La figure III.8 illustre l'évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps et de la température.

D'après les résultats de la figure, nous constatons que la courbe présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide qui correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'élimination de la fuchsine basique par la poudre de ciste est un processus rapide. Puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 10 minutes. Au-delà, la concentration de la fuchsine basique en solution reste pratiquement constante jusqu'à 60 minutes de réaction [65].



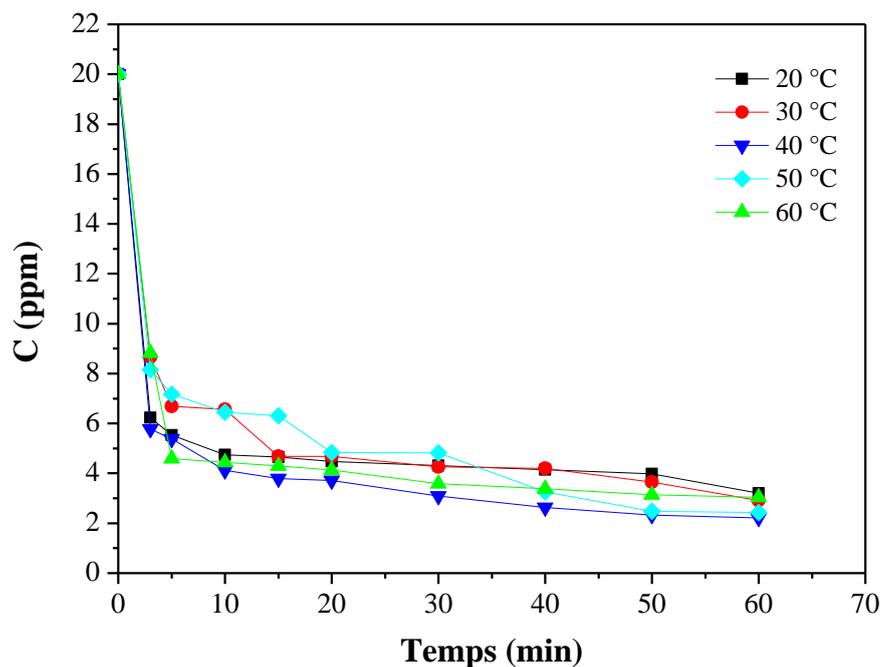


Figure III.8. Effet de la température sur le rendement d'élimination de FB.

Nous présentons au tableau III.3 les rendements d'élimination de FB en fonction de la température.

Tableau III.3. Effet de la température sur le rendement d'élimination de FB.

Température (°C)	Rendement (%)
20	85,46
30	83,95
40	88,92
50	87,87
60	84,78

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le rendement d'élimination de FB augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Dans ce cas, nous pensons à un phénomène endothermique. L'augmentation de l'adsorption avec la température est due aussi à la solubilité



des colorants qui augmente avec la température [67, 68].

III.3.6. Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [69], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

1. la charge de la surface de l'adsorbant ;
2. le degré d'ionisation de l'adsorbat ;
3. le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [70].

La figure III.9 représente la variation du rendement d'élimination de FB en fonction du pH obtenu en présence de 5 g.L^{-1} de ciste. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que le rendement maximal est obtenu à $\text{pH} = 10$ avec un rendement de 85,53 %.

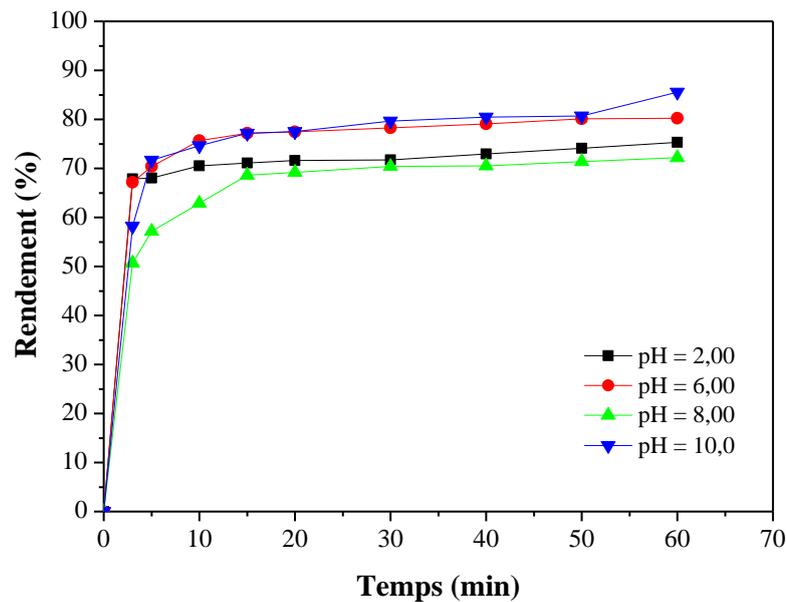


Figure III.9. Effet du pH sur l'élimination de FB.

$C_0 = 20 \text{ ppm}$, $m_{\text{ciste}} = 5 \text{ g.L}^{-1}$, Temps de contact = 60 min et $v_{\text{agitation}} = 150 \text{ tr.mim}^{-1}$.

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous allons l'expliquer comme suit : le pH_{PZC} de la poudre de ciste est égal à 6. La



charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque des valeurs de pH supérieures au pH_{PZC} .

Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). Les charges de surface de la poudre de ciste passent de négatives à positives lorsque la valeur de pH_{PZC} devient respectivement plus élevé et plus bas. Dans ce cas, le grand nombre de H^+ présents à un pH faible vont protoner les groupes amino à la surface de la poudre de ciste. Parallèlement, en raison de sa nature basique, le BF va générer un pigment cationique (BF^+) dans la solution aqueuse, ce qui inhibe l'adsorption de colorant cationique dans la solution, en particulier pour des valeurs de pH beaucoup plus faibles. De plus, pour une valeur de pH plus élevée, la présence de plus de OH^- favorisera la déprotonation plus facile de $-NH$, ce qui entraîne l'augmentation du taux d'adsorption, grâce à l'attraction électrostatique entre ces deux ions de charge opposée [53].

III.3.7. Effet de la force ionique

L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique. Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et celles des agents employés pour contrôler la force ionique ($NaCl$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , etc.) et éventuellement de leur concentration. Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de la concentration d'adsorption des composés organiques [71]. Les résultats sont représentés sur les figures III.10 et III.11.

Les résultats illustrés sur la figure III.10 montrent qu'en présence de $NaCl$, le rendement d'élimination de FB passe de 83,95 % à 99,59 % lorsque la concentration de $NaCl$ passe de 0 à 0,5 M. A $pH = 10$, le colorant s'adsorbe surtout par une interaction électrostatique entre la fuchsine basique (positive) et la charge négative de la poudre de ciste qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule de la fuchsine basique (interaction entre dipôles permanents). Dans ce cas, il peut y avoir une attraction électrostatique entre ions de charge opposée et de ce fait l'adsorption de la fuchsine basique augmente [72].



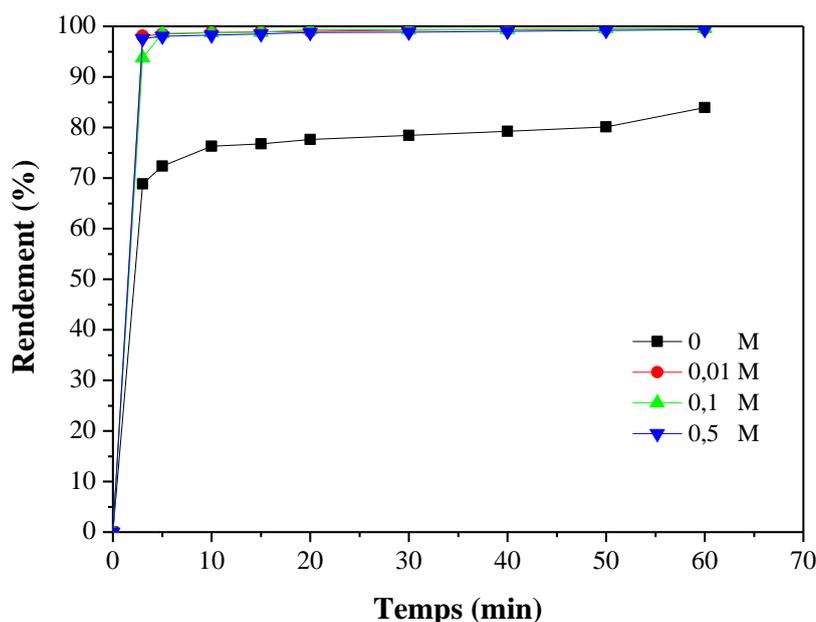


Figure III.10. Effet de la concentration de NaCl sur l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste.

En présence de Na_2SO_4 et Na_2CO_3 (figure III.11), l'adsorption de la fuchsine basique diminue (94,21 % pour le Na_2SO_4 et 82,87 % pour le Na_2CO_3). Donc, la présence d'anions sulfate et carbonates ont un impact certain sur l'adsorption de la fuchsine basique.

En comparant les valeurs des rendements enregistrés, nous pouvons conclure que le sel NaCl adsorbe de manière efficace la fuchsine basique sur la poudre de ciste. Ce résultat peut être interprété en faisant appel à la théorie de Gouy-Chapman sur la double couche de diffusion qui prévoit que l'épaisseur de cette couche serait faible avec la force ionique, ce qui facilite le rapprochement des molécules d'adsorbant et les particules d'adsorbant [73]. De plus, lorsque le NaCl est dans l'eau, il se dissout facilement donc les interactions eau-NaCl augmentent, ce qui affaiblit les liaisons (FB-eau), donc son hydrophobicité augmente, ce qui favorise en conséquence son adsorption [72].



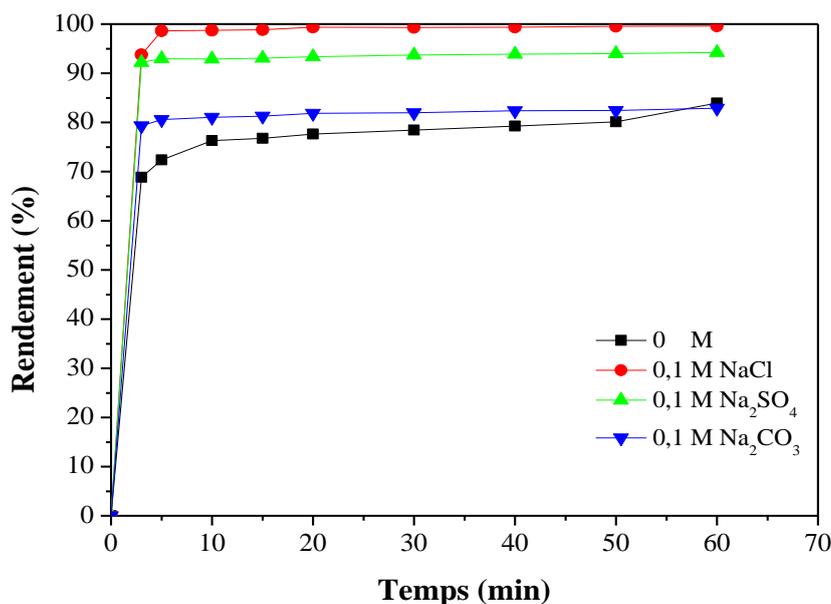


Figure III.11. Effet de la force ionique sur l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste.

III.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption indiquent comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand la biosorption atteint l'équilibre. Cette étude a été effectuée pour essayer de comprendre le phénomène de biosorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste.

Ce sont les courbes tracées à température constante et exprimant les quantités de l'adsorbat, extraites de la solution, en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$) selon les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant [74,75].

La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), d'où la valeur R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.



III.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir traduit une fixation en monocouche de l'adsorbat sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées.

Le tracé de $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ (équation I.8) est représenté par la figure III.12. L'application de ce modèle permet de déterminer q_m et R_L relatifs à la capacité maximale d'adsorption et à la constante de l'équilibre d'adsorption, respectivement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4.

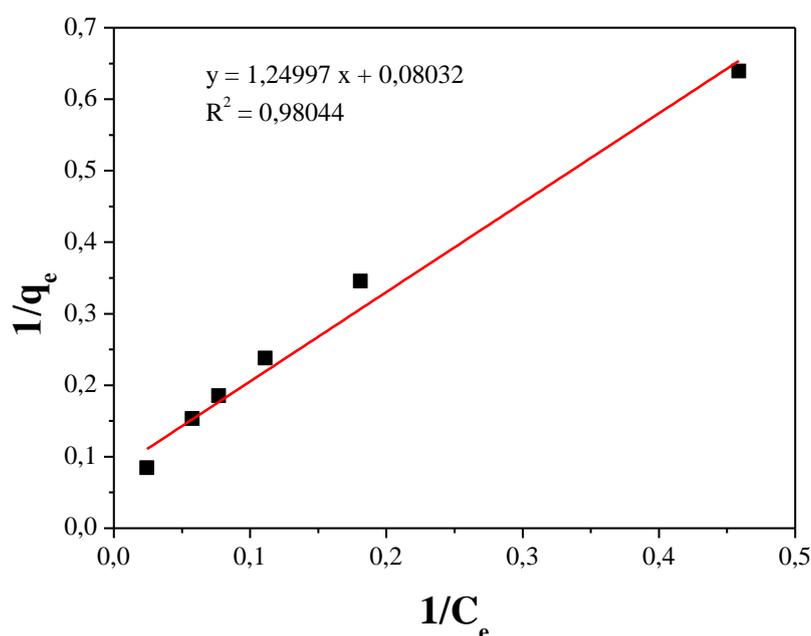


Figure III.12. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

III.4.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des cations de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les cations de l'adsorbat. La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable. La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (figure III.13) permet de déterminer selon l'équation I.8 les constantes de Freundlich K_f et n . Ces valeurs sont données dans le tableau III.4.



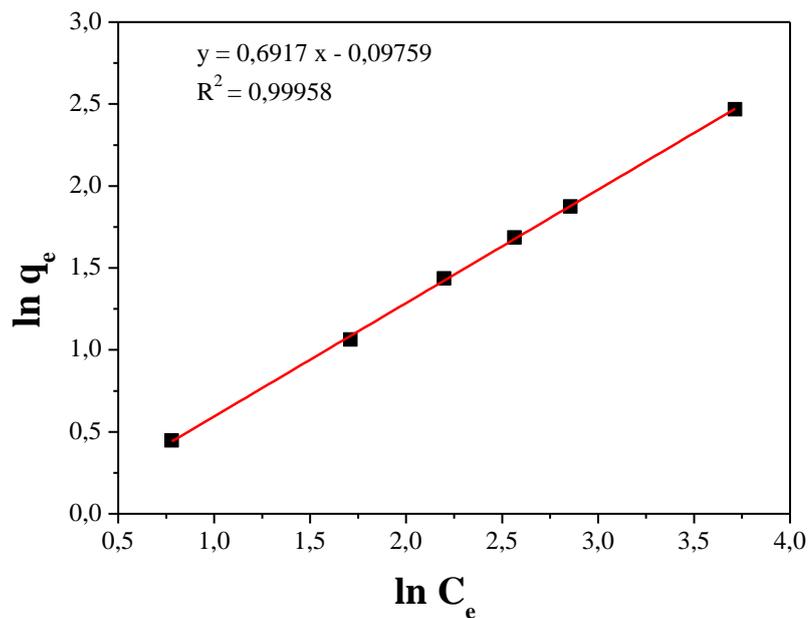


Figure III.13. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

III.4.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement (θ) et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

La représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure III.14) permet de déterminer, selon l'équation I.13, les constantes de Temkin B , K_T et b_T . Ces valeurs sont données dans le tableau III.4.



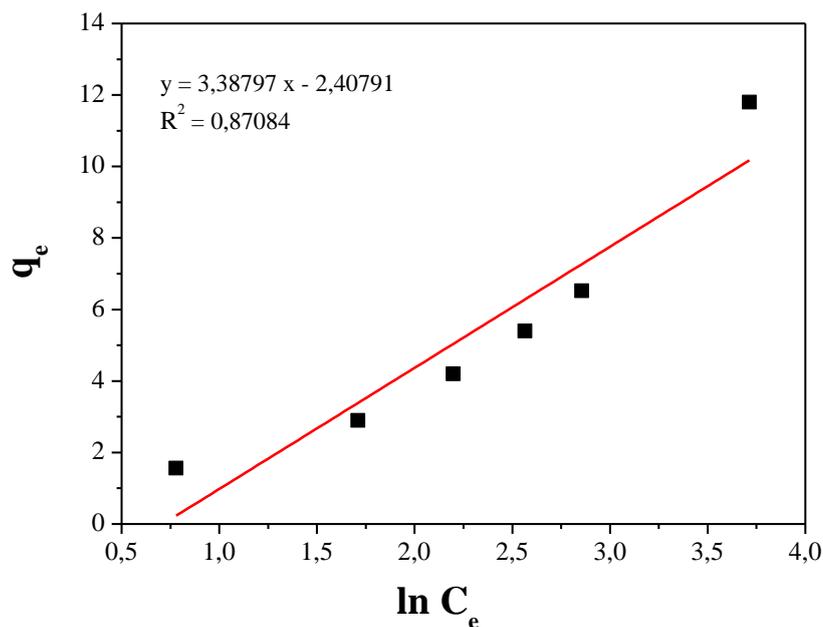


Figure III.14. Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.

Le tableau III.4 représente les valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les trois modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que celui de Freundlich (Figure III.13) exprime mieux l'adsorption de FB sur la poudre de ciste.

Tableau III.4. Paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour la biosorption de FB sur la poudre de ciste.

Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	K_f ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)	n	R^2
12,4502	0,0643	0,4376	0,98044	0,90702	1,4457	0,99958

Isotherme de Temkin			
B ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	K_T ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	b_T ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2
3,3879	0,4913	0,7313	0,87084



D'après les résultats du tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que :

- ✚ La valeur de $1/n$ est égale à 0,6917 ($1/n < 1$), ce qui indique que l'isotherme est concave de type L ;

- ✚ Le paramètre d'équilibre R_L trouvé égal à 0,4376 ($0 < R_L < 1$), ce qui signifie que l'adsorption est favorable ;

- ✚ Le meilleur coefficient de corrélation R^2 est 0,99958, indiquant que l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste obéit à l'isotherme de Freundlich.

III.5. Cinétique d'adsorption

III.5.1. Cinétique du pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption est principalement régie par le transfert de masse du colorant à l'interface solide/liquide. Les données expérimentales pour la cinétique d'adsorption de FB sur le ciste à différentes concentrations initiales en colorant (10 - 100 mg.L⁻¹) ont été enregistrées pendant 60 minutes. Le pseudo-premier ordre a donc été examiné en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t , selon l'équation (I.2) sur la figure III.15. Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo premier ordre ne parait pas applicable.

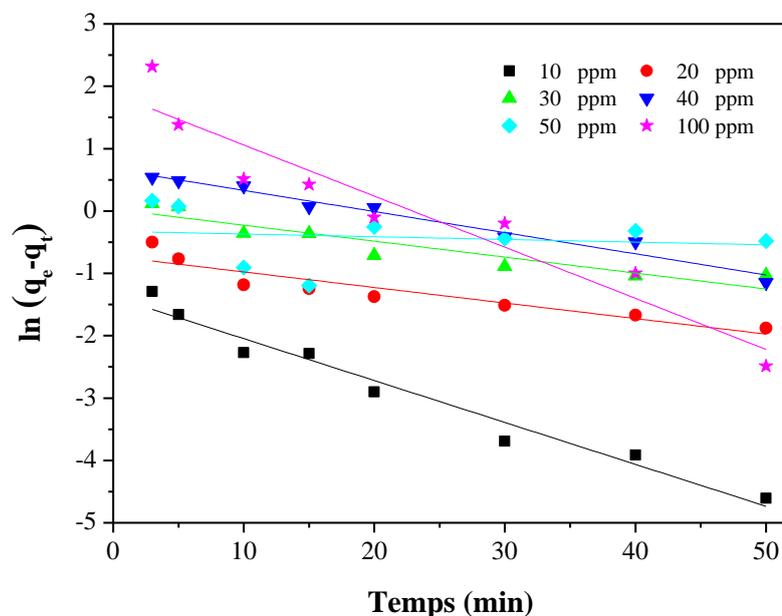


Figure III.15. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption de FB par le ciste.



III.5.2. Modèle de pseudo second ordre

En traçant les courbes $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t (équation I.3), il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo-second ordre K_2 et q_e ainsi que les coefficients de corrélation R^2 . La figure III.16 représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement.

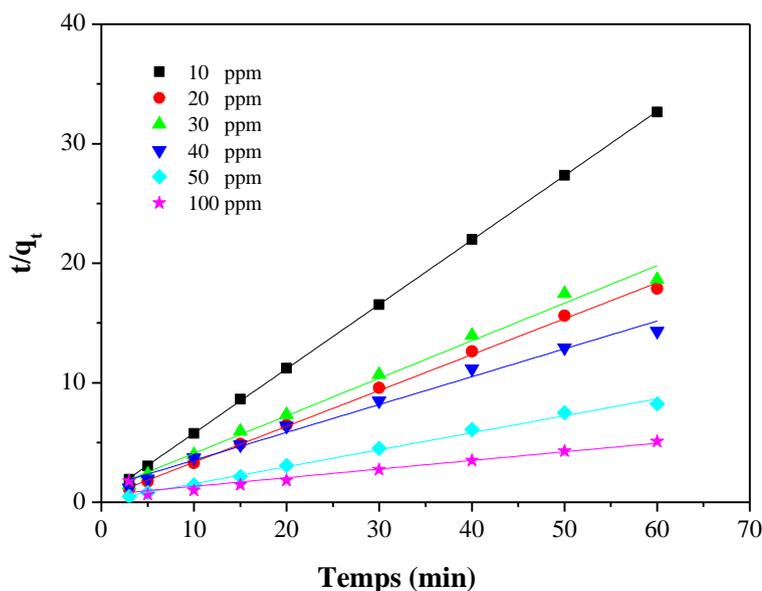


Figure III.16. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption de FB par le ciste.

Au vu des valeurs des constantes, nous pouvons dire que le modèle du pseudo second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption (Tableau III.5). A la lumière de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente, tandis que la constante K_2 diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,98 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo premier ordre.

Ainsi, les quantités adsorbées à l'équilibre, déterminées expérimentalement (q_e expérimentales) sont proches de celles déduites du modèle (q_e calculées). A cet effet nous pouvons conclure que la cinétique répond au modèle du pseudo second ordre [76].



Tableau III.5. Paramètres cinétiques selon le pseudo second ordre pour l'adsorption de la fuchsine basique par la poudre de ciste.

C_0 (ppm)	K_2 (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
10	0,7309	1,8564	1
20	0,2602	3,3309	1
30	0,1040	3,1829	0,99091
40	0,0458	4,2917	0,98604
50	0,1595	7,0343	1
100	0,0087	13,8332	1

III.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. La représentation graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ illustré sur la figure III.17 donne des droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée.

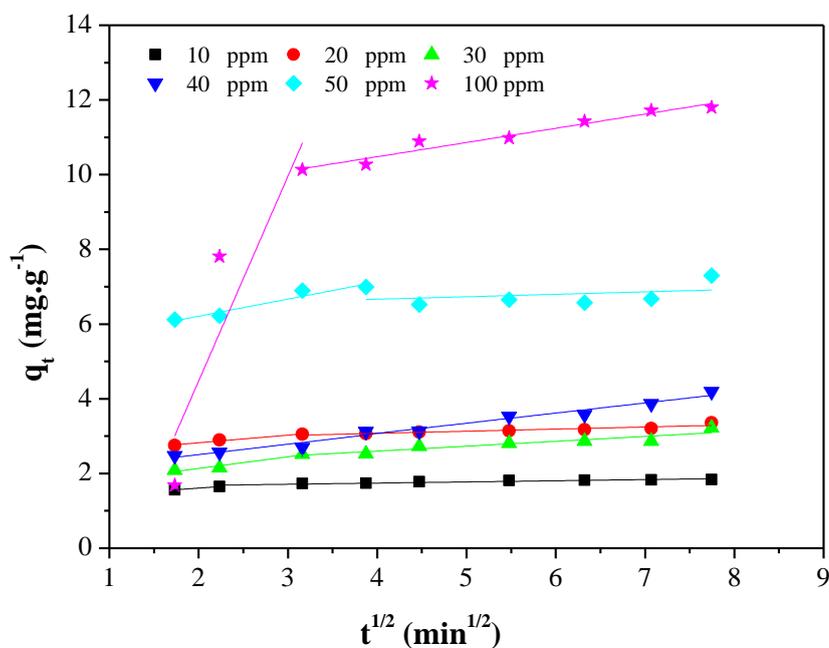


Figure III.17. Modèle de la diffusion intra-particulaire



La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Le tableau III.6 présente les constantes de diffusion intraparticulaires (K_{d_1} et K_{d_2}) qui sont calculées en utilisant l'équation I.4.

Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{d_1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{d_2}). Les ions de FB sont d'abord adsorbés par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les molécules de FB diffusent dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de FB diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion [77].

Ainsi, nous constatons que la constante c , qui est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite, est plus importante dans la seconde étape, ce qui signifie que l'effet de la couche limite sur le transfert de matière est plus important.

Tableau III.6. Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour la biosorption de FB sur la poudre de ciste.

C_0 (ppm)	Etape 1			Etape 2		
	K_{d_1} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	c	R^2	K_{d_2} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	c	R^2
10	0,1683	1,2723	1	0,0311	1,6183	0,8519
20	0,2043	2,4138	0,9624	0,0564	2,8497	0,8262
30	0,3113	1,5127	0,8962	0,1310	2,076	0,8387
40	0,2797	1,9455	0,8202	0,2714	1,989	0,9401
50	0,4581	5,2948	0,9047	0,0657	6,4027	-
100	5,4838	-	0,9117	0,3811	8,9545	0,9510



III.6. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG^0), la variation d'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie ont été obtenues à partir du tracé de $\ln(K_d) = f(1/T)$ (figure III.18) ; $\Delta H^0/R$ et $\Delta S^0/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

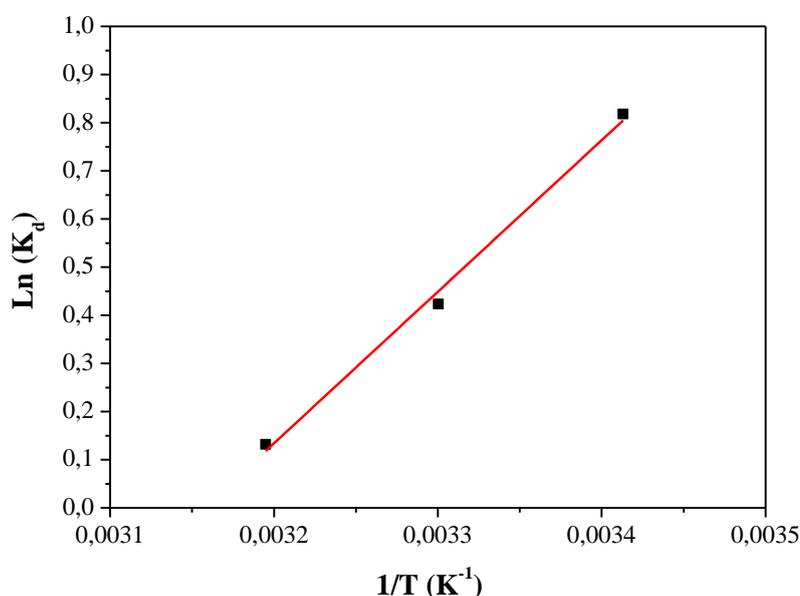


Figure III.18. Représentation linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de la biosorption de FB sont regroupées dans le tableau III.7. Ils montrent que la réaction de biosorption de FB sur la poudre de ciste est spontanée ($\Delta G^0 < 0$), endothermique ($\Delta H^0 > 0$) et l'interaction est physique. Aussi, une valeur négative de variation de l'entropie ΔS^0 ($- 1,1965 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) indique une réduction du caractère aléatoire entre les interfaces solide-solution pendant le processus d'adsorption, suggérant également que le système présente un comportement aléatoire.

L'augmentation des valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG^0) avec la température indique que l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste est favorisée par l'agitation thermique et l'adsorption peut être considéré comme processus physique (physisorption)



dans la gamme des températures étudiées [53].

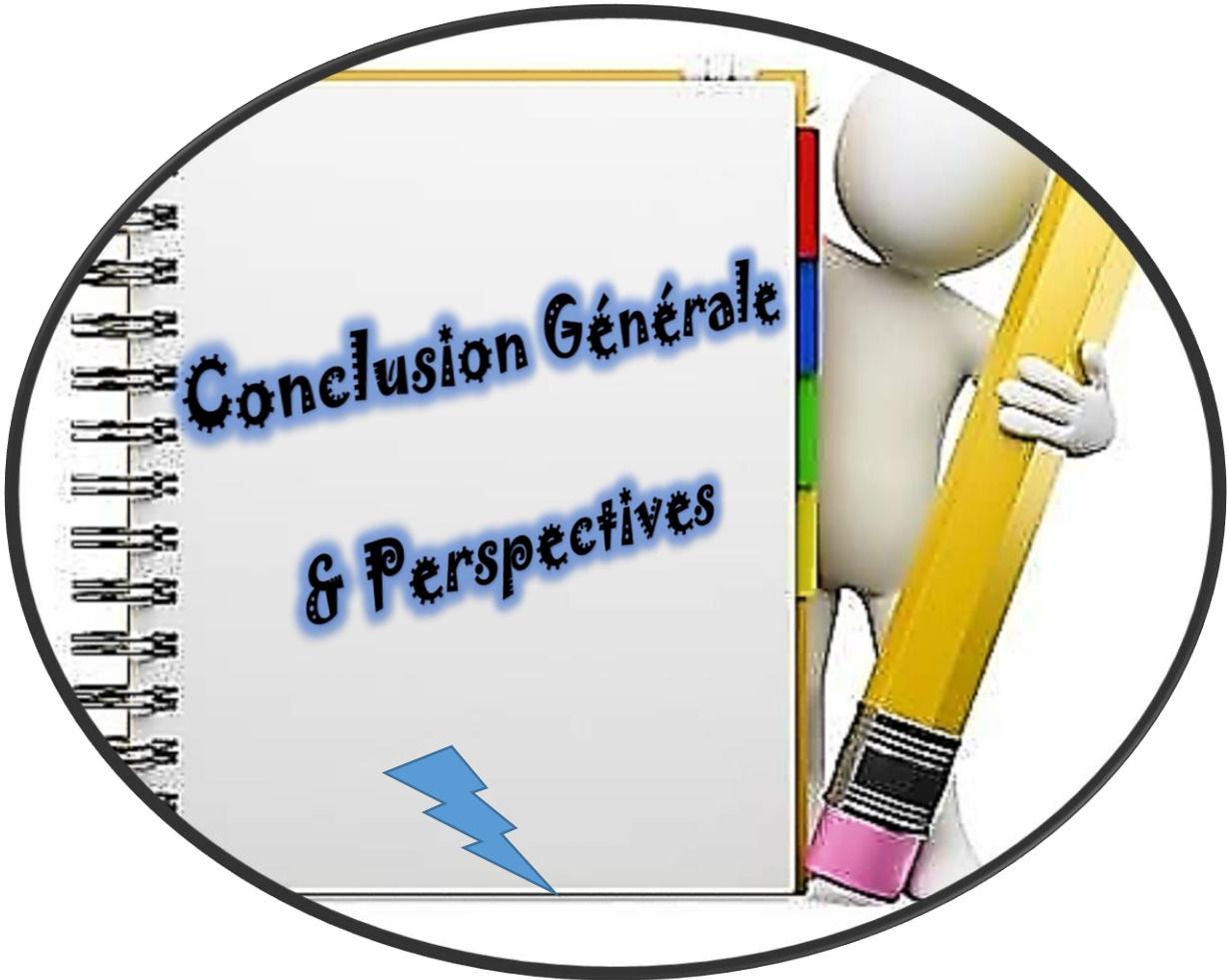
Tableau III.7. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption de FB sur la poudre de ciste.

T (°K)	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
293	- 1,9924	+ 37,8963	- 1,1965
303	- 1,0655		
313	- 0,3426		

III.7. Conclusion

L'adsorption du colorant fuchsine basique sur la poudre de ciste a fait l'essentiel de ce chapitre. L'étude des cinétiques, de la thermodynamique, des isothermes et des équilibres a été exploitée pour identifier les mécanismes de la rétention du colorant sur les adsorbants.





Les colorants synthétiques organiques sont largement utilisés dans diverses industries, notamment dans l'impression, les textiles, les peintures et les pigments. Le rejet d'effluents de colorants provenant de diverses industries a posé un grand danger en raison de leurs impacts néfastes sur la santé humaine et l'environnement. De plus, la plupart des colorants sont extrêmement toxiques et peuvent avoir des effets mutagènes, cancérigènes et tératogènes sur les humains et la vie aquatique à des concentrations extrêmement faibles. Il a été rapporté que les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques. La fuchsine basique (FB) est un colorant cationique utilisé dans divers domaines, notamment les teintures biologiques et pour le cuir, du papier et du coton. De plus, il est appelé violet basique ou chlorure de rosaniline. Il fait partie d'une classe de colorants triphénylméthane de formule chimique $C_{20}H_{20}ClN_3$ et possède une structure π -conjuguée planaire impressionnante. Malgré cela, la basique fuchsine (FB) est combustible, anesthésique et bactériostatique. Il a été classé comme cancérigène probable dans plusieurs pays en raison de sa toxicité, de sa cancérogénicité et de sa faible biodégradabilité. En conséquence, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'élimination de FB des eaux usées. Une variété de stratégies physiques, chimiques et biologiques a été utilisée pour éliminer les polluants de colorants des eaux usées environnementales. L'adsorption, s'est avérée une technique prometteuse dans le traitement des effluents textiles.

Cette présente étude a pour objectif l'élimination par adsorption de la fuchsine basique (absorbat) par la poudre de ciste (adsorbant). Plusieurs paramètres expérimentaux (temps de contact, concentration initiale en FB, dose d'adsorbant, pH, température, vitesse d'agitation et la force ionique) ont été étudiés dans le but de déterminer les conditions optimales d'élimination de ce colorant. Cette approche vise à la valorisation d'une ressource naturelle, disponible et économiquement rentable.

Les résultats expérimentaux obtenus au terme de ce travail, permettent de tirer les constatations suivantes :

✚ L'étude de l'effet de temps de contact nous a montré que l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de ciste présente deux étapes distinctes. Pour les premières minutes, l'existence de nombreux sites libres sur la surface de l'adsorbant permet une fixation rapide des molécules d'absorbat. Cette étape est suivie d'une diffusion vers des sites moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites seront occupés. Nous considérons



que l'élimination de la fuchsine basique par la poudre de ciste est un processus rapide. Puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 60 minutes. Au-delà, la concentration de FB en solution reste pratiquement constante jusqu'à 240 minutes de réaction.

✚ L'étude de l'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination de FB a montré que le rendement maximal de 83,95 % est enregistré à la dose de 5 g.L⁻¹ de ciste.

✚ En analysant les résultats de l'effet de la concentration initiale de FB, nous enregistrons une diminution des concentrations adsorbées, pour toutes les concentrations initiales, en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les 10 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer l'équilibre entre les fractions de colorant retenues et celles désorbées. Cependant, les résultats trouvés montrent que la rétention de FB est favorisée aux faibles concentrations initiales. Ce comportement est probablement dû à la saturation progressive, en fonction de la concentration, des sites d'adsorption et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

✚ Les résultats de l'influence de la vitesse d'agitation ont montrés qu'au début de processus, la quantité adsorbée en ions métalliques augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ainsi, l'équilibre d'adsorption est plus rapidement atteint avec les vitesses 50, 100 et 150 tr/mn et les taux d'adsorptions maximaux de l'ordre de 88 % sont enregistrés à l'équilibre pour les deux vitesses 200 et 250 tr/mn, il est de l'ordre de 83,94 % pour une agitation de 150 tr/mn alors qu'il est de l'ordre de 72,61 % pour 100 tr/mn. Ainsi, l'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions plus favorables au transfert du polluant vers la surface des particules du support et l'équilibre serait atteint plus rapidement.

✚ L'effet de la température du milieu sur la cinétique d'adsorption de FB montre que le rendement d'élimination de FB augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Dans ce cas, nous pensons à un phénomène endothermique. L'augmentation de l'adsorption avec la température est due aussi à la solubilité du colorant qui augmente avec la température.

✚ Les résultats de l'influence du pH initial sur l'adsorption de FB ont montré que le meilleur rendement est enregistré à pH = 10. Ainsi, la valeur de pH_{pzc} obtenue est de 6, ce qui signifie que la charge de surface de la poudre de ciste est globalement négative pour des valeurs de pH de solution supérieure à cette valeur. Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). Dans ce cas, le grand nombre de H⁺ présents à un pH faible vont protoner les groupes amino à la surface de de la poudre de



ciste. Parallèlement, en raison de sa nature basique, le BF va générer un pigment cationique (BF^+) dans la solution aqueuse, ce qui inhibe l'adsorption de colorant cationique dans la solution, en particulier pour des valeurs de pH beaucoup plus faibles. De plus, pour une valeur de pH plus élevée, la présence de plus de OH^- favorisera la déprotonation plus facile de $-\text{NH}$, ce qui entraîne l'augmentation du taux d'adsorption, grâce à l'attraction électrostatique entre ces deux ions de charge opposée.

✚ En comparant les résultats de l'effet de la force ionique, nous pouvons conclure que le sel NaCl adsorbe de manière efficace la fuchsine basique sur la poudre de ciste (rendement de 99,59 % en présence de NaCl (0,1 M), 94,21 % pour le Na_2SO_4 (0,1 M) et 82,87 % pour le Na_2CO_3 (0,1 M).

Les résultats ont montré également que le modèle de Freundlich décrit mieux les valeurs expérimentales des isothermes d'adsorption FB sur la poudre de ciste. La cinétique est contrôlée par le modèle du pseudo seconde-ordre. Ainsi, Le processus d'adsorption est favorable et concave de type L.

Le modèle de la diffusion intra-particulaire a montré que la réaction d'adsorption de FB se fait en deux étapes ; la première représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption.

L'étude thermodynamique a révélé les résultats suivants :

✚ Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) de l'adsorption sont dues au fait que le processus d'adsorption était spontané et thermodynamiquement favorable.

✚ La valeur positive de l'enthalpie libre (ΔH^0) indiquent la nature endothermique de l'adsorption de la fuchsine basique sur le poudre de ciste.

✚ Une valeur négative de l'entropie (ΔS^0) indique une réduction du caractère aléatoire entre les interfaces solide-solution pendant le processus d'adsorption, suggérant également que le système présente un comportement aléatoire.

✚ L'augmentation des valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG^0) avec la température indique que l'adsorption de FB est favorisée par l'agitation thermique et l'adsorption peut être



considéré comme un processus physique (physisorption) dans la gamme des températures étudiées.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et à la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et même à la potabilisation des eaux. Elle pourrait être complétée et améliorée en essayant éventuellement :

- ✚ Modélisation par des plans d'expériences afin de pouvoir pousser l'étude dans le sens de l'optimisation (plan de Dolhert, plan de Box-Behnken, etc.) ;

- ✚ Etudier l'adsorption d'autres polluants organiques (colorants textiles, phénols, détergents, pesticides, produits pharmaceutiques, hydrocarbures, etc.) ou bien inorganiques (métaux lourds, nitrates, phosphates, etc.) ;

- ✚ Utilisation d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la Spectroscopie Electronique à Balayage (MEB), Diffraction des Rayons X (DRX), etc. afin d'approfondir l'étude du mécanisme de l'adsorption de FB ;

- ✚ S'approcher des cas réels où le passage à l'adsorption en colonne à lit fixe (ou à lit fluidisé) est indispensable avec des mélanges de polluants et/ou de biosorbants ;

- ✚ Passage à la mise en forme pratique des matériaux (sur sites industriels).





Références Bibliographiques

- [1] Soni S., Bajpai P., Mittal J., Arora C., Utilisation of cobalt doped iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water, *Journal of Molecular Liquids* 314 (2020) 113642. [DOI]: <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113642>.
- [2] Yuan H., Chen L., Cao Z., Hong F. F., Enhanced decolourization efficiency of textile dye Reactive Blue 19 in a horizontal rotating reactor using strips of BNC-immobilized laccase: Optimization of conditions and comparison of decolourization efficiency, *Biochemical Engineering Journal* 156 (2020) 107501. [DOI]: <https://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2020.107501>.
- [3] Bayramoglu G., Altintas B., Arica M.Y., Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal*, 152 (2009) 339-346. [DOI]: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.051>.
- [4] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, (2004) N°100, 4ème trimestre.
- [5] Hamri S., Etude thermo-physique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [6] Baraka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique su TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Agadir, Maroc, 2008.
- [7] Kushwaha A. K., Gupta N., Chattopadhyaya M.C., Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society* xxx (2011) xxx-xxx.
- [8] Guivarch E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-vallée, France, 2004.
- [9] Hunger K., (Editor), *Industrial Dyes Chemistry, properties, Application*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA .Weinheim, 2003.
- [10] Perrin R., Scharef G. P, *Chimie industrielle, Tome 2*, Edition Masson Paris, France, 1995.



- [11] Benaissa A., Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle , thèse de doctorat , Université Abou Bakr Balkaid , Tlemcen, Algérie, 2012.
- [12] Desoille H., Scherrer G., Truhaut R., Précis de médecine du travail, 5^{ème} Edition Masson, 838-845, 1987.
- [13] Bliefert C., Perraud R; Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets, Editions de boeck, Bruxelles, 10, 2004.
- [14] Norseth T., The carcinogenicity of chromium. Environ Health Prespect 15 (1981) 255-270.
- [15] Higarashi M.M., Jardim W.F ; Remediation of pesticide contaminated soil usingTiO₂ mediated by solar light , Catalysis Today 76 (2002) 201-207.
- [16] Manahan S.E; Environmental chemistry, Lewis publishers, 6^e edition, Atlanta, GA, USA, 1994.
- [17] Macounova K. K., Krysova H., Ludvik G., Jirkovsky G., Photochem. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 156 (2003) 273-282.
- [18] Galindo G., Jacques P., Kalt A Photochemical and photocatalytic degradation of an andigoid dye: a case study of acid blue 74 (2001) 47-56.
- [19] Ahmed H., Afzal M., Saleem M., Hassany S.M. Adsorption Science & Technology 12 (1995) 139-149.
- [20] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behavior in the presence of lead (II) ions, Carbon 42(15) (2004) 3057-3069.
- [21] Laurette S., Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation, application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides, Thèse de doctorat, Université de Limoge, France, 2004.
- [22] Ayral C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2009.



- [23] Park B.Y., An H.K., Kim D.S., Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research* 36 (2000) 350-355.
- [24] Fiani E., Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE de Saint-Etienne, France 2000.
- [25] Barrer R. M., Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, AGRIS, Academic Press, 2011.
- [26] Industrial Alumina Chemicals. ACS Monograph N°184, 1986.
- [27] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83-94.
- [28] Robert L., Dardel F., *Traité Génie des procédés, Adsorption* J 2730, 1988.
- [29] Xiuli H., Wel W., Xiaojian M., Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1-8.
- [30] Liu Y., Zheng Y., Wang A., Enhanced adsorption of methylene blue from aqueous solution by chitosan-g-poly ,acrylic acid vermiculite hydrogel composites, *Journal of Environmental Science* 22 (2010) 586-493.
- [31] Greanga C. K., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2004.
- [32] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 449-454.
- [33] Brunauer S., et al, On a theory of the Van Der Waals adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [34] Ababsa A., Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration, Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras, Algérie, 2013.
- [35] Bensaha S., Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2018.
- [36] Koller E., Aide-mémoire Génie chimique, Edition DUNOD, 2005, 364-366.



- [37] Benmaamar Z., Boutoumi H., Hamitouche H., Benmaamar H., Mazari S., Benmaamar A., Benmaamar A., Semsari S., Aggoun A., Removal of methylene blue by adsorption onto coffee residues: Kinetics and equilibrium study, *The International Journal of Multi-disciplinary Sciences* 4 (2016) 10-29.
- [38] Seriba A., Décontamination des électrolytes pollués par procédé électromembranaire, Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique de Bordj el Bahri, Algérie, 2012.
- [39] Cote G., Extraction liquide-liquide – Présentation générale, J2760 v2, 2017.
- [40] Desjardins R., Le traitement des eaux, 2eme Edition, Revue de presse, Ing. Professeur à l'école polytechnique de Montréal. <https://www.polymtl.ca/expertises/desjardins-raymond>.
- [41] Gvozdialk I., Mogilevich N. F., Rylskii A. F., Grishchenko. N. I., *Mikrobiologiya* 55 (1986) 962- 965.
- [42] Losi M. E., Amrhien C., Frankenberger W. T., Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil, *Environmental Toxicology and Chemistry* 13 (1994) 1727-1735.
- [43] Boulakrah H., Etude comparative d'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie, 2008.
- [44] Yahiaoui N., Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2012.
- [45] Slasli A., Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, 2002.
- [46] Couderc G., Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les charbons microporeux et poreux, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, 2002.
- [47] Djelloul C., Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2014.
- [48] Degremont, Memento technique de l'eau, Lavoisier documentation, tome 1-2, 1989, 171-177,



- [49] L. Robert., F. Dardel., Adsorption J2730, Traité Génie des procédés, 1988.
- [50] Edeline. F., L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie TEC et DOC, Lavoisier Librairie, 1992.
- [51] Zengin Kurt B., Durmus Z., Durmus A., Preparation and characterization of platinum (Pt) and palladium (Pd) nanoparticle decorated graphene sheets and their utilization for the elimination of basic fuchsin and indigo carmine dyes, Solid State Sciences 51 (2016) 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.012>.
- [52] Modwi A., Khezami L., Ghoniem M. G., Nguyen-Tri P., Baaloudj O., Guesmi A., AlGethami F. K., Amer M. S., A A Assadi A. A., Superior removal of dyes by mesoporous MgO/g-C₃N₄ fabricated through ultrasound method: Adsorption mechanism and process modeling, Environmental Research 1 (2022) 112543. <https://doi-org.sndl1.arn.dz/10.1016/j.envres.2021.112543>.
- [53] Bessashia W., Berredjem Y., Hattab Z., Bououdina M., Removal of Basic Fuchsin from water by using mussel powdered eggshell membrane as novel bioadsorbent : Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, Environmental Research 186 (2020) 109484. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109484>.
- [54] El-Azazy M., El-Shafie A., Ashraf A., Issa A. A., Eco-structured biosorptive removal of basic fuchsin using pistachio nutshells: a definitive screening design-based approach, Applied Science 9 (2019) 4855. [DOI]:10.3390/app9224855www.mdpi.com.
- [55] El Haddad M., Removal of Basic Fuchsin dye from water using mussel shell biomass waste as an adsorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, Journal of Taibah University for Science 10 (2016) 664–674. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.08.007>.
- [56] <https://jardinage.lemonde.fr/dossier-344-ciste-cistus-arbuste-fleuri-maquis.html>.
- [57] Kadari M., Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie, 2016.
- [58] Benourdja S., Etude par spectrophotométrie du silicium microcristallin déposé par pulvérisation cathodique : Influence du Radiofréquence Magnétron à des faibles températures de dépôt, Mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2005.



- [59] Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J., Ismadji S., 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.
- [60] Kushwaha A.K., Gupta N., Chattopadhyaya M.C., Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx.
- [61] Boukraa A, Messemmeche F., Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre, *Revue Science des Matériaux* 28 (2016) 25-41.
- [62] Morin M., Analyse spectrale, cours 9 : Spectroscopie IR et R.M.N.
- [63] Hasnain I. M., Siew Lang L., Asaari F. A. H., Aziz H. A., Ramli N. A., Dhas J. P. A., Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes Pigments* 74 (2007) 446.
- [64] Benhafsa F. M., Kacha S., Leboukh A., Belaid K. D., Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois Comparative, *Revue des Sciences de l'Eau* 31(2) (2018) 109-126.
- [65] Aljerf L., High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study, *Journal of Environmental Management* 255 (2018) 120-132.
- [66] Bertagnolli C., Uhart A., Dupin J. C., Gurgel M., Silva C., Guibal E., Desbrieres J., Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresource Technology* 164 (2014) 264-269.
- [67] Benhafsa F.M., Kacha S., Leboukh A., Belaid K.D., Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois Comparative, *Revue des Sciences de l'Eau* 31(2) (2018) 109-126.
- [68] Belaid K.D., Kacha S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'eau* 24(2) (2011) 131-144.



- [69] Beldjilali H., Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxyde double lamellaire sur l'adsorption: Application sur un colorant textile, Thèse de Doctorat, Université d'Oran, Algérie, 2010.
- [70] Ross G.J., Kooeue lxn.H., Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite, *The American Mineralogist* 52 (1967) 1036–1047.
- [71] Zen S., Etude des propriétés physico-chimique des argiles de l'est-algerien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie, Thèse de doctorat, Université de Guelma, Algérie, 2015.
- [72] Aga S., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de quelques colorants textiles par des résidus issus de l'industrie agroalimentaire, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, 2015.
- [73] Barka N, Nounah A, Assabbane A, Aïtichou Y, Evaluation du pouvoir adsorbant du Phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif, *Covaphos II* 4 (2006) 195-203. ISBN: 9954- 8734-1-4.
- [74] Giles C. H., Smith D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 3.
- [75] Nait Merzoug N., Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, Algérie, 2014.
- [76] Kessoum M., Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France, 2016.
- [77] Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois, *Journal of Materials and Environmental Science* 6 (11) (2015) 3295-3306.



Résumé

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans diverses industries. Le rejet d'effluents de colorants provenant de diverses industries a posé un grand danger en raison de leurs impacts néfastes sur la santé humaine et l'environnement. La fuchsine basique (FB) est un colorant cationique utilisé dans divers domaines, notamment les teintures biologiques. Malgré cela, la fuchsine est combustible, anesthésique et bactériostatique. Il a été classé comme cancérigène en raison de sa toxicité sa faible biodégradabilité. En conséquence, plusieurs méthodes de décontamination ont été utilisées pour éliminer ce polluant. L'adsorption, s'est avéré une technique prometteuse dans le traitement des effluents textiles.

Dans ce travail, sont présentés et discutés les résultats de l'adsorption de la fuchsine basique par la poudre de ciste. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés : temps de contact, concentration initiale en FB, dose d'adsorbant, pH, température, vitesse d'agitation et la force ionique. Dans les conditions optimales, le % d'élimination de FB est de 83,95 % pour une concentration initiale de 20 ppm avec une quantité de biomasse de 5 g.L⁻¹. La modélisation des données expérimentales a montré que le modèle du pseudo second ordre décrit mieux les cinétiques d'adsorption. De même, les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Freundlich. Ainsi, l'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption étudié est un phénomène favorable, endothermique et spontané.

Mots clés : colorants, adsorption, fuchsine basique, poudre de ciste.

Abstract

Synthetic dyes are widely used in various industries. The release of dye effluents from various industries has posed a great danger due to their adverse impacts on human health and the environment. Basic fuchsin (BF) is a cationic dye used in various fields including biological dyes. Despite this, fuchsin is combustible, anesthetic and bacteriostatic. It has been classified as a carcinogen due to its toxicity and poor biodegradability. Consequently, several decontamination methods have been used to remove this pollutant. Adsorption, has proven to be a promising technique in the treatment of textile effluents.

In this work, the results of the adsorption of basic fuchsin by cistus powder are presented and discussed. Several experimental parameters were studied: contact time, initial FB concentration, adsorbent dose, pH, temperature, stirring speed and ionic strength. Under optimal conditions, the % removal of FB is 83.95% for an initial concentration of 20 ppm with a biomass amount of 5 g.L⁻¹. Modeling of the experimental data showed that the pseudo-second order model better describes the adsorption kinetics. Similarly, the adsorption isotherms are in agreement with the Freundlich model. Thus, the thermodynamic analysis revealed that the studied adsorption process is a favorable, endothermic and spontaneous phenomenon.

Keywords: dyes, adsorption, basic fuchsin, cistus powder.

ملخص

تستخدم الأصباغ الاصطناعية على نطاق واسع في مختلف الصناعات. تشكل تصريف مخلفات الصبغ السائلة من الصناعات المختلفة خطراً كبيراً بسبب آثارها السلبية على صحة الإنسان والبيئة. الفوشسين الأساسي (FB) هي صبغة كاتيونية تستخدم في مختلف المجالات، بما في ذلك الأصباغ البيولوجية. على الرغم من ذلك، فإن الفوشسين قابلة للاحتراق ومخدرة ومضادة للجراثيم. تم تصنيفها على أنها مادة مسرطنة بسبب سميتها وقابليتها المنخفضة للتحلل البيولوجي. نتيجة لذلك، تم استخدام العديد من طرق لإزالة هذا الملوث. لقد أثبت الامتزاز أنه تقنية واعدة في معالجة مخلفات النسيج السائلة.

في هذا العمل، يتم عرض ومناقشة نتائج امتزاز الفوشسين الأساسي بواسطة مسحوق نبات لادن. تمت دراسة عدة معاملات تجريبية: زمن التلامس، تركيز FB الأولي، جرعة الامتزازي، الأس الهيدروجيني، درجة الحرارة، سرعة التحريك والقوة الأيونية. في ظل الظروف المثلى، فإن النسبة المئوية للتخلص من FB هي 83.95% لتركيز أولي قدره 20 ppm مع كمية من الكتلة الحيوية تبلغ 5 جم/لتر. أظهرت نموذج البيانات التجريبية أن نموذج الدرجة الثانية الزائف يصف بشكل أفضل حركيات الامتزاز. وبالمثل، فإن متساوي درجة حرارة الامتزاز تتفق مع نموذج Freundlich. وهكذا أظهر التحليل الديناميكي الحراري أن عملية الامتزاز المدروسة هي ظاهرة مواتية للحرارة وتلقائية.

الكلمات المفتاحية: الأصباغ، الامتزاز، الفوشسين الأساسي، مسحوق نبات لادن.