

N°

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2022

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par:

YAHIAOUI Zahira

LARBI-CHERIF Ibtissam

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en:

Filière: CHIMIE

Option: chimie de l'environnement

Thème:

Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène pour l'adsorption du bleu de méthylène

Devant le jury composé de:

BERRICH Lakhdar MCB
HABI MAA
BEN HARIZ Samir
MOKHTARI Salim MCB
AOUDJIT Farid MCA

UAMOB
UAMOB
UAMOB
UAMOB

Président
Examineur

Encadreur
Co-encadreur

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions Dieu le tout puissant et miséricordieux qu'il nous a donné la volonté, la santé, la force et le courage pour mener à terme ce travail.

Si ce travail a pu être réalisé grâce à:

- **Mr MOKHTARI Salim** d'avoir accepté de nous encadrer et d'orienter ce travail. Merci pour son écoute, son aide et pour le temps consacré à la correction de ce manuscrit de faire partie des membres de jury.
- **Mr AOUDJIT Farid** d'avoir accepté de nous co-encadrer . Nos vifs remerciements nous a accompagné jusqu'au bout avec ses conseils, son soutien et sa sympathie ,sa générosité, à ses connaissances et surtout pour son temps qu'il nous a consacré..

Nous aimerons remercier très chaleureusement **Mr BERRICH Lakhdar et Mr HABI** , d'avoir pris-le temps de lire ce manuscrit et

Pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.

Un grand remerciement à l'ensemble des enseignants et des ingénieurs de laboratoire du département de Chimie,et toutes les personnes qui nous ont aidés de près et de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, Je ne pourrais jamais remercier suffisamment mes parents qui ont su toujours être à mes côtés, pour l'éducation qui m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prés de tout les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour leur encouragements, leur confiance et aussi leur soutien ,

À mon frère KHALIL.

À ma sœur SARA, son mari et leur fis FIRAS.

À mes sœurs ICHRAK et RAYHANE.

À ma binôme IBTISSAM.

À tous mes professeurs.

À tous ceux qui me sont chers.

YAHIAOUI ZAHIRA

Dédicace

A mes chers parents qui tout au long de ma courte existence m'ont soutenu et encouragé à donner le meilleur de moi-même,

À mes grand-parents.

À ma binôme Zahira pour le meilleur comme du pire de ces 5 ans de parcours ensemble.

À tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail de près ou de loin .

À toute personne de ma famille intéressé par mon succès A tous mes professeurs.

A tous mes amies et mes collègues.

LARBI-CHERIF IBTISSAM

Liste des figures

Figure I.2.1: Différentes étapes de la cinétique d'adsorption.....	20
Figure I.2.2: Classification des isothermes d'adsorption selon BET.....	23
Figure I.2.3: Grain de charbon actif (GCA).....	27
Figure I.2.4: les zéolites.....	27
Figure I.2.5: Gel de silice.....	28
Figure I.3.1 : Structure en nid d'abeilles du graphène. Allotropes du carbone fullerène (à gauche), nanotube de carbone (au centre) et le graphène (à droite).....	30
Figure I.3.2: a) Réseau direct du graphène. b) Vue d'ensemble du réseau direct du graphène...	31
Figure I.3.3 : Image d'un graphène multicouche (épaisseur = 3 nm) exfolié sur du Si/SiO ₂	33
Figure I.3.4 : Synthèse chimique du graphène par la méthode Hummers combinée à une réduction thermique.....	34
Figure I.3.5 : Principe du transfert humide du graphène CVD.....	36
Figure I.3.6: Structure du graphène vierge et des dérivés (GO et rGO).....	37
Figure I.3.7: Structure de l'oxyde de graphène.....	38
Figure II.1 : schéma illustratif de synthèse de GO par la méthode de Hummer modifiée.....	43
Figure II.2 : L'excitation électronique.....	44
Figure II.3: photographie de l'appareil UV-VISIBLE.....	44
Figure II.4: photographie de l'appareil FTIR.....	45
Figure II.5 : détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible pour le BM (C=4mg/L, λ_{max} =664 nm).....	48
Figure II.6: courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM).....	48
Figure II.7: Dispositif expérimental de l'adsorption du BM par le GO.....	49
Figure III.1: spectre d'absorption UV-Visible de GO.....	50
Figure III.2: spectre infrarouge de l'oxyde de graphène GO.....	51
Figure III.3 : spectre Raman de GO.....	52
Figure III.4 : Effet de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption du BM par GO. (T: ambiante , pH: libre , masse d'adsorbant =1mg).....	53
Figure III.5 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM par le GO. (T: ambiante , pH : libre , concentration de la solution 20mg/L).....	54
Figure III.6: Effet du pH Sur l'adsorption du BM par le GO. (T: ambiante, masse d'adsorbant= 0.25mg, concentration de la solution = 20mg/L).....	55

Figure III.7 :Application de modèle de Langmuir sur l'adsorption du BM par le GO.....	56
Figure III.8 : Application de modèle de Freundlich sur l'adsorption du BM par le GO.....	57
Figure III.9 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par le GO.(T: ambiante,pH:libre , masse d'adsorbant = 0.25mg , concentration de la solution =20mg/L).....	58
Figure III.10 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par le GO.(T: ambiante,pH:libre , masse d'adsorbant = 0.25mg , concentration de la solution =20mg/L).....	59

Liste des tableaux

Tableau I.1.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique.....	05
Tableau I.1.2 : Classification des eaux selon leur pH.....	05
Tableau I.1.3. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	11
Tableau I.1.4 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....	14
Tableau I.2.1: La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	19
Tableau I.2.2: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	28
Tableau I.3.1 : Les différentes méthodes de synthèse d'oxyde de graphène.....	39
Tableau II.1 : produits chimiques utilisés pour la synthèse de GO par la méthode de Hummer modifiée.....	41
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du BM.....	47
Tableau III.1: Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption BM.....	57
Tableau III.2 : les paramètres caractéristiques du pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.....	59

Liste d`abréviation

MES :Matières en suspension

DBO5 :Demande biochimique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

COT :Carbone total organique

NT :Azote total

Q_t : Quantité adsorbée à un temps

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre

k₁ : Constante de vitesse d'adsorption

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption

B.E.T :Brunauer , Emmet et Teller .

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre

Q_m : capacité d'adsorption maximale

KL : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption

GCA :Grain de charbon actif

C.W :way carbon

hBN :nitrure de bore hexagonal

CVD :dépôt chimique en phase vapeur

TPa :Térapascal

GPa :Gigapascal

µm : micro mètre

SiC :carbure de silicium

PMMA ;polymethyl methacrylate

GO :L'oxyde de graphène

CNTs : Carbone nanotubes .

T : en % est la transmission

I : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire

BM :Bleu de Méthylène

Table des matières

Remerciement

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviation

Table des matières

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I.1 : Pollution de l'eau par les colorant

Introduction

I.1.1 Définition de la pollution de l'eau..... 03

I.1.2 Classification de la pollution des eaux..... 04

I.1.2.1 Classification selon le type de pollution..... 04

I.1.2.2 Classification selon la forme de pollution..... 05

I.1.2.3 Classification selon l'origine de pollution 06

I.1.3 Paramètres de mesure de la pollution..... 07

I.1.3.1 Les paramètres physiques..... 07

I.1.3.2 Les paramètres organoleptiques 08

I.1.3.3 Les paramètres chimiques..... 08

I.1.4 pollution de l'eau par les colorants..... 09

I.1.4.1 Généralités..... 09

I.1.4.2 Définition d'un colorant 10

I.1.4.3 Classification des colorants..... 11

I.1.4.4 Utilisation et application des colorants..... 15

I.1.4.5 Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement..... 15

I.1.4.6 Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants 16

partie I.2 :Phénomène d'adsorption

I.2.1 Définition de l'adsorption..... 17

I.2.2 Types d'adsorption..... 17

I.2.2.1 Adsorption physique 18

I.2.2.2 Adsorption chimique 18

I.2.2.3 Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique..... 19

I.2.3 Mécanisme d'adsorption	19
I.2.4 Cinétique d'adsorption	20
I.2.4.1 Cinétique du pseudo premier ordre	20
I.2.4.2 Cinétique du pseudo second ordre.....	21
I.2.5 Isothermes d'adsorption	23
I.2.5.1 Classification des isothermes d'adsorption	23
I.2.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	23
I.2.5.2.1 Modèle de LANGMUIR	23
I.2.5.2.2 Modèle de FREUNDLICH	24
I.2.6 Facteurs influençant le processus d'adsorption	25
I.2.6.1 Structure des adsorbants	25
I.2.6.2 Influence de l'adsorbat	25
I.2.6.3 Influence du pH	26
I.2.6.4 Influence de la température	26
I.2.6.5 Polarité et la charge de surface	26
I.2.7 Principaux adsorbants industriels	26
I.2.7.1 Le charbon actif	26
I.2.7.2 Les zéolites	27
I.2.7.3 Gels de silice	28
I.2.7.4 Alumines activées.....	28
I.2.8 Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	28
Partie I.3 : Le graphène	
I.3.1 Le graphène	29
I.3.1.1 Historique	29
I.3.1.2 Définition	30
I.3.1.3 Structure de graphène	30
I.3.1.4 Propriétés du graphène	31
I.3.1.5 Les méthodes de synthèse du graphène	33
I.3.2 L'oxyde de graphène	36
I.3.2.1 La structure de l'oxyde de graphène	37
I.3.2.2 Les propriétés de l'oxyde de graphène.....	38
I.3.2.3 Méthode de synthèse de l'oxyde de graphène	38

Chapitre II: Matériels et techniques expérimentales.

Introduction

II .1 Protocol expérimental de synthèse de l'oxyde de graphène	41
II.1.1 Matériels utilisés	41
II.1.2 Produits (réactifs) utilisés.....	41
II.1.3 protocole de synthèse	42
II.2 Techniques de caractérisation	43
II. 2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible	43
II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	45
II.2.3 Spectroscopie Raman	46
II.3 Adsorption du bleu de méthylène par l'oxyde de graphène	46
II.3.1 Bleu de Méthylène (BM)	46
II.3.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption pour le BM.....	47
II.3.3 Courbe d'étalonnage	48
II.4 Etude expérimentale de l'adsorption	49
II.4.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du BM.....	49
II.4.2 Effet de la masse d'adsorbant.....	49
II.4.3 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM	49

Chapitre III : résultats et discussion.

Introduction

III.1 Analyse et discussion de matériau	50
III.1.2 Spectroscopie UV-Visible.....	50
III.1.1 Spectroscopie infrarouge.....	51
III.1.3 Analyse par spectroscopie Raman	52
III.2 Etude de l'effet des différents paramètres opératoires	52
III.2.1 Effet de la concentration initiale du polluant.....	52
III.2.2 Effet de la masse d'adsorbant	54
III.2.3 Effet du pH de la solution	55
III.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	56
III.3.1 Isotherme de LANGUMIR.....	56
III.3.2 Isotherme de FREUNDLISH.....	56
III.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption	58
Conclusion générale	60
Résumé	

Introduction Générale

Introduction générale

Ces dernières décennies, les nanomatériaux ont reçu une grande attention de la part des chercheurs. Cet intérêt particulier est dû aux diverses applications envisageables, notamment en biologie, en médecine ou dans le domaine de l'environnement.

L'eau est l'élément vital pour la vie, c'est la boisson naturelle par excellence. C'est un liquide, inodore, incolore, sans goût, transparent et de pH neutre . C'est un excellent solvant entrant dans la composition de la majorité des organismes vivants . Elle peut se trouver, dans la nature, sous les trois formes : liquide (rivière, fleurs...etc.), gazeuse (vapeur d'eau) et solide (glaces, neiges) [1].

La pollution de l'eau est, actuellement, parmi les problèmes de l'environnement les plus inquiétants. En effet, l'accroissement de la population et les fortes activités industrielles, urbaines et agricoles combinées à la rareté de l'eau provoquent une pression sur les réserves d'eau naturelles (barrages, lacs, rivières, mers, ...) conduisant ainsi à un déséquilibre affectant l'harmonie entre l'être humain et son milieu naturel.[2]

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure pour les scientifiques et les gouvernements de monde entier. Cependant, le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution est un objectif fixé par tous les chercheurs.

Des nombreux procédés physiques et chimiques ont été largement utilisée pour éliminer les polluants des eaux usées à des concentrations élevées .parmi ces processus sont : la coagulation, la flottation, filtration sur membrane et l'échange d'ions.[3]

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide

appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement et biodégradable.

[1]

Lors de cette étude , nous nous sommes intéressés d'évaluer l'efficacité d'élimination du Bleu de méthylène (BM), nous avons testé le procédés de l'adsorption sur l'oxyde de graphène .

Ce travail est structuré en trois chapitre :

* Le première chapitre a été consacré à un rappel bibliographique sur:

- La premier partie est consacré sur la pollution de l'eau par les colorants ,
- La deuxième partie traite le procédé utilisé pour la décoloration qui est l'adsorption
- La troisième partie de cette partie consacré à notre matériau utilisé dans cette étude .

*Le deuxième chapitre a été consacré le Protocol expérimental de synthèse de l'oxyde de graphène , les différents techniques de caractérisation de notre matériau et aussi le protocole de l'adsorption .

*le troisième chapitre regroupe les différents résultats de caractérisations effectués sur l'oxyde de graphène et les résultats de l'adsorption avec une discussion sur les résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail avec des perspective.

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie 1

Pollution de l'eau par les colorants

Introduction

Dans ce chapitre nous allons traiter la pollution de l'eau et les différents types de pollution , classifications... , nous traitons aussi la pollution de l'eau par les colorants et les méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants .

I.1.1 Définition de la pollution de l'eau

Une eau dite polluée lorsque sa composition ou son état est directement ou indirectement dégradée [4].

La pollution de l'eau est une modification défavorable ou nocive des propriétés Physico chimiques et biologiques, produite directement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit. Tout facteur susceptible de provoquer un déséquilibre dans l'eau et qui altère sa qualité est appelé polluant. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets Physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature. La notion de pollution ne se réfère donc pas à la «pureté» des eaux, mais aux modifications de leurs caractéristiques dues aux actions humaines [5].

La pollution constitue un sujet majeur de santé publique et de l'environnement. Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétant de la dégradation du milieu naturel et donc de son équilibre. Les rejets urbain, industriel et agricole de plus en plus importants, constituent un danger croissant pour le milieu naturel, leurs charges en matières en suspension et en substances dissoutes souvent toxiques altèrent et dégradent la qualité des eaux de surface, des eaux du littoral et des eaux souterraines[6].

I.1.2 Classification de la pollution des eaux

I.1.2.1 Classification selon le type de pollution

Le critère reposant selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

Pollution physique : Ce type de pollution est causé par les rejets d'eau chaude provenant de refroidissement des centrales électriques classiques ou nucléaires . Les principaux agents de pollution physique que sont la chaleur, les matières en suspension et la radioactivité [1].

Pollution chimique : Ce type de pollution elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers, les peintures, les acides, les hydrocarbures utilisés dans l'industrie et en particulier les métaux lourds tels que le mercure, le cadmium, le plomb et l'arsenic. Les métaux représentent une gamme de polluant très dangereuse car ils sont non dégradables et bioaccumulateurs [7].

Pollution biologique : Ce type de pollution est causé La présence des microorganismes et les germes font l'objet de la contamination biologique telle que (les bactéries, virus, parasites, champignons, etc[8].

Tableau I.1.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique [9].

Type de polluant	Nature	Origine
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléai
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des so
Chimique	Matière organique	Effluent domestiques, agricole agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicide Fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	Industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Effluents domestiques
Biologique	Bactérie, virus, champignons	Effluents urbains, agricoles

I.1.2.2 Classification selon la forme de pollution

Il existe quatre formes de pollution des eaux qui sont comme suit :

Pollution ponctuelle : Elles proviennent des ressources bien déterminés et qui peuvent être contrôlées par les stations d'épuration (rejets domestiques ou industriels).

Pollution diffuse : Elle est due principalement aux pratiques agricoles, les engrais gagnent les milieux aquatiques par lessivage des sols en surface et après infiltration dans le sol.

Pollution permanente : Correspond aux rejets domestiques de grandes villes.

Pollution accidentelle ou aigue : Résulte du déversement accidentel de produits toxiques dans le milieu naturel[4].

I.1.2.3 Classification selon l'origine de pollution

Selon l'origine de la pollution on distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle .

Pollution domestique : Elle provient des différents usages domestiques de l'eau et est essentiellement porteuse de pollution organique. Eaux ménagers de cuisines sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques. Eaux-vannes (rejets des sanitaires) chargées de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux [7].

Pollution urbaine : Les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau qui est représenté par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité [5].

Pollution agricole : L'agriculture sur tous les axes est responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. L'activité agricole modifie fortement la qualité et la dynamique de l'eau dans le milieu, par la transformation du couvert végétal, le travail du sol, l'apport de fertilisants chimiques (nitrates et phosphates) et de pesticides utilisés contre les insectes prédateurs et rongeurs[10].

Pollution industrielle : Provenant des usines, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc trouver diverses polluants tels que : des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...), des hydrocarbures (industries pétrolières, transports) ; des métaux (traitement de surface, métallurgie); des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...); des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs)[6].

I.1.3 Paramètres de mesure de la pollution

L'estimation de la pollution est un problème complexe et délicat, qui fait appel à des dosages et des tests de différents paramètres, servant à caractériser de manière globale et pertinente, le niveau de la pollution présente dans les effluents, parmi ces paramètres on cite les plus importants :

I.1.3.1 Les paramètres physiques

Température : La température est un facteur important de la vie aquatique. Un changement de la température affecte les diverses propriétés de l'eau. Elle joue un rôle important dans la solubilisation des sels minéraux et des gaz particuliers. Elle influe sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau et la cinétique des réactions biochimiques .Par conséquent la température influe également sur le pouvoir auto-épuration des cours d'eaux[11].

Potentiel d'hydrogène : Il mesure la valeur de dissociation en ions des acides et des bases (produits alcalins) en solution dans l'eau[1].

Tableau I.1.2 : Classification des eaux selon leur pH.

PH<5	Acidité forte → présence d'acide minéraux ou organique dans les eaux naturelles
PH=7	PH neutre
7<PH<8	Neutralité approchée → majorité des eaux de surface
5.5<PH<8	Majorité des eaux souterraines
PH=8	Alcalinité forte , évaporation intense

Turbidité : Elle caractérise le degré de non transparence de l'eau, elle traduit la présence de MES[13].

Matières en suspension : Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et qui sont de taille comprise entre 10⁻² et 10⁻⁸ mm, ce qui lui confère un aspect trouble et cause la diminution de la luminosité, et donc freinent la photosynthèse qui contribue à l'aération de l'eau (eutrophisation). Les espèces végétales se développent plus difficilement, et souffrent de la désoxygénation du milieu aquatique [12].

I.1.3.2 Les paramètres organoleptiques

La couleur : La couleur de l'eau est due aux éléments qui s'y trouvent à l'état dissous ou colloïdal. Elle est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux substances en solution, et apparente quand les substances en suspension y ajoutent leurs propres colorations[4].

Les odeurs : Les odeurs proviennent généralement des substances volatiles. Un changement anormal ou une apparition d'une odeur sont la caractéristique d'une dégradation de la qualité

qui est souvent le précurseur d'une pollution. Les paramètres d'odeurs disposent d'une référence de qualité pour les eaux d'alimentation et les eaux brutes [6].

I.1.3.3 Les paramètres chimiques

Demande biochimique en oxygène (DBO5) : c'est la quantité d'oxygène dissous consommée par les micro-organismes, à l'obscurité à 20 °C pendant 5 jours. Il permet l'évaluation des matières organiques biodégradables[13].

Demande chimique en oxygène (DCO) : La pollution par les matières organiques dégradables, ou non dégradables est essentiellement dûe aux rejets industriels et urbains. Les matières organiques sont des substances consommant indirectement l'oxygène, leur dosage s'exprime en quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation à partir d'un oxydant commun. Les oxydants les plus couramment utilisés sont les bicarbonates de potassium et les permanganates de potassium[13].

Carbone total organique COT : posent toutes sur l'oxydation (thermique ou chimique humide) du carbone organique lié en dioxyde de carbone (CO₂). Ce dernier est détecté et fait l'objet d'une mesure quantitative. Il est fait distinction entre deux méthodes : la méthode par extraction et la méthode différentielle[13].

Azote total NT : Exprimé en mg/l, ce paramètre devient de plus en plus important. C'est la somme d'azote des formes réduites (organiques et ammoniacal) est appelé azote de KJELDAL et l'azote des formes oxydées (NO₂ - , NO₃ -) [6].

I.1.4. Pollution de l'eau par les colorants

I.1.4.1 Généralités

L'histoire des colorants se distingue par deux périodes :

Pendant la première période nous ne connaissions que des colorants naturels, les colorants utilisés furent, pendant très longtemps d'origine végétale, animale et minérale. Ils étaient peu nombreux, dont les plus importants sont : l'indigo pour les bleus ; la garance ; l'orseille, la cochenille et la vénérable pourpre antique pour les rouges, bruns, la gaude, le safran pour les jaunes et le campêche pour les noirs [15].

Dans la deuxième période, l'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [14].

I.1.4.2 Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance de manière durable [16].

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants

sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [15].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [17].

Tableau I.1.3. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [15].

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

I.1.4.3 Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants : naturels et synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage. Le jaune et l'indigo (couleur bleu foncé) sont les colorants naturels les plus répandus. Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés

ayant comme structure de base des molécules tels que le benzène. En plus de la classification des colorant selon leur origine (naturel ou synthétique). Les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leur structure chimique[16].

I.1.4.3.1 Classification chimique

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

Les colorants azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques où pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo[18].

Les colorants anthraquinoniques : Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. La structure de l'alizarine marqua le début de la chimie anthraquinonique. Aujourd'hui, la production comprend un vaste assortiment de colorants aux couleurs résistantes. Les acides anthraquinoniques sont les matières premières les plus importantes pour la synthèse de ces colorants.

Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus[19].

Les colorants indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882. Il est Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve[20].

Les colorants Xanthènes :Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycle de benzène .Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés en tant que teinture et aussi comme agents de traçage dans de produits tels que le cosmétiques, la drogues, le cuir, ... etc [16].

Les phtalocyanines : Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)[19].

Les Colorants nitrés et nitrosés :Commercialement, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques, cependant les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Actuellement, ils sont beaucoup plus utilisés, grâce à leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [9].

Les colorants triphénylméthanes : Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes[18].

I.1.4.3.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation .On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [21].

Dans **le tableau I-4**on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [22].

Tableau I.1.4: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

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

I.1.4.4 Utilisation et application des colorants

Les colorants sont employés dans pratiquement tous les domaines: ils sont utilisés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques.

Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [15].

I.1.4.5 Impact des colorants sur les êtres vivants et l'environnement

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux et surtout sur l'environnement. Ils sont à la base de plusieurs effets sur la santé humaine; certains colorants sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire [21].

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [20].

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les

colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique .L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %) , en effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, (tableau 2.2), représentant ainsi une source de pollution esthétique et de phénomène d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique [17].

I.1.4.6 Méthodes de traitement des eaux polluées par les colorants

I.1.4.6.1 Méthodes biologiques :

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes [19]: traitements en aérobie (ils sont effectués en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène).

I.1.4.6.2 Méthodes physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques, lors du traitement des eaux usées ou résiduaires, ont pour objectif la séparation des particules solides, des huiles et des acides gras. On distingue dans cette catégorie, les techniques suivantes sont les plus utilisées dans le traitement des effluents textiles[17] :la filtration ,la coagulation-floculation ,l'adsorption ,la flottation , l'oxydation et l'électrolyse.

Partie 2

Phénomène d'adsorption

Introduction

Ce chapitre détaille le phénomène d'adsorption et les deux types de modèles cinétiques : modèle du premier ordre et celui du second ordre et aussi les différents isothermes d'adsorption tel que : le modèle de LANGUMIR et FREUNDLICH et un rappelle sur les adsorbants les plus utilisés .

I.2.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques L'adsorption est une méthode simple qui permet de séparer des polluants solubles des effluents. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental.

Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [2].

I.2.2 Types d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

Les interactions adsorbat-adsorbant , la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide mettent en évidence deux types d'adsorption[22] :

x Adsorption physique ou physisorption.

x Adsorption chimique ou chimisorption.

I.2.2.1 Adsorption physique

Un phénomène réversible (c'est à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, les forces attractives sont de nature physique, Comprenant les forces.

dites de Vander-Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ. mol⁻¹ et considérée comme faible : " la désorption peut donc être totale".

I.2.2.2 Adsorption chimique

Un phénomène essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation .Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. résulte donc d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ. mol⁻¹ la désorption est difficile.

I.2.2.3 Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Pour bien comprendre la différence entre l'adsorption physique et chimique, le tableau I.2.1 résume cette différence.

Tableau I.2.1: La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [23].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Élevée
Chaleur	Environ 5 kcal /mol	10 à 100 kcal/mol
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche
Types de liaison	Van der Waals	Covalentes

I.2.3 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être décrit en quatre étapes (**Figure I.2.1**)[24] :

1. Diffusion au cœur de la solution (bulk diffusion) c'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape relativement rapide et dépendant des conditions hydrodynamique.
2. Diffusion externe (diffusion de film ou diffusion extragranulaire): elle consiste en la diffusion de l'adsorbat à travers de films de particules couvrant directement la surface de l'adsorbant.

3. Diffusion interne (diffusion intraparticulaire, diffusion intragranulaire ou diffusion de pores): elle concerne la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux) vers les sites actifs.
4. Adsorption du soluté à l'intérieur des particules de l'adsorbant : elle consiste en l'interaction physique et /ou chimique des molécules de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant.

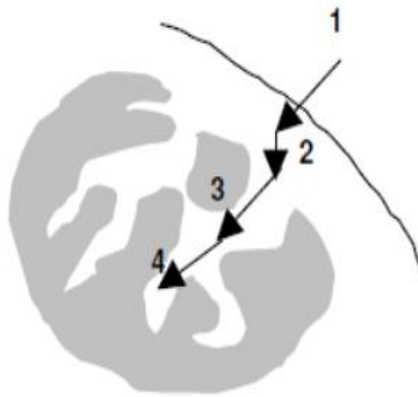


Figure I.2.1: Différentes étapes de la cinétique d'adsorption.

I.2.4 Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption permettent l'étude de la vitesse de l'adsorption, de déterminer si elle est rapide ou bien lente. La cinétique d'adsorption est une courbe reliant le temps à la quantité d'adsorbat.

Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature.

Les modèles les plus courants utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption sont [25]:

I.2.4.1 Cinétique du pseudo premier ordre

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t)$$

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t (mg/g).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (g/(mg.s)).

l'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

I.2.4.2 Cinétique du pseudo second ordre

Ho et McKay en 1999 , représentent le cinétique du deuxième ordre par:

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption (g/(mg.s)).

l'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

I.2.5 Isothermes d'adsorption

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution.

I.2.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales de l'adsorbant. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives. L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption en cinq types très distincts, décrite initialement par Brunauer, Deming et Teller , nous reproduisons cette classification sur la **figure I.2.2**

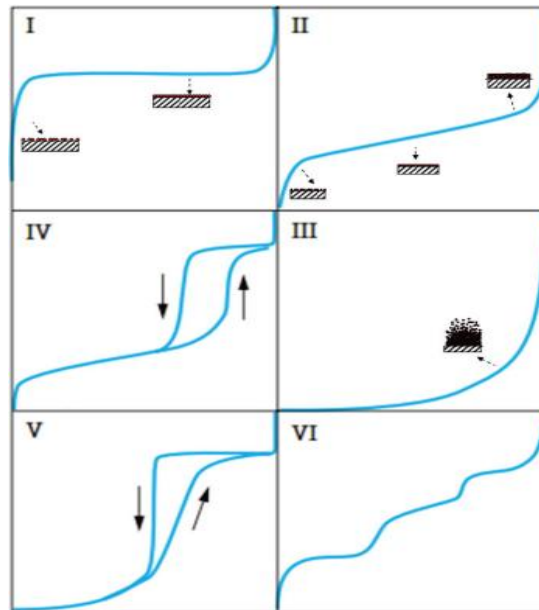


Figure I.2.2: Classification des isothermes d'adsorption selon BET

°L'isotherme d'adsorption du **type I** est le type de LANGMUIR caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

°L'isotherme d'adsorption du **type II** est le type appelé sigmoïde. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.) , la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

°L'isotherme d'adsorption du **type III** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité des adsorbants adsorbée croît sans limite. Une couche

multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

°L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

°Les isothermes d'adsorption du **type V** est beaucoup plus rares : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III au premier lieu. Puis, ils ressemblent à celles du type IV, à des valeurs plus élevées de la saturation relative. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

I.2.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre la phase fluide et solide, qui peut être modélisée. En effet, la modèle physique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe plusieurs modèles plus ou moins complexes dans la littérature, reposant sur plusieurs hypothèses. Parmi les modèles les plus utilisés figurent les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin [25].

I.2.5.2.1 Modèle de LANGMUIR

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption Les isothermes de Langmuir sont basées sur ces hypothèses[25]:

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

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression[26]:

$$Q_e = (Q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$$

Avec:

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

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

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

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne:

$$C_e / Q_e = (1 / Q_m \cdot K_L) + (C_e / Q_m)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente : $1 / Q_m$ et d'ordonnée à l'origine:

$1 / (Q_m \cdot K_L)$; ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre Q_m et K_L [25].

1.2.5.2.2 Modèle de FREUNDLICH

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique. Il suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. L'adsorption se fait en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [25].

Sa formule empirique est:

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

K_F : constante d'adsorption de Freundlich (mg/g), et n : constantes de Freundlich dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température. Pour faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) l'adsorption est bonne, alors que les valeurs les plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < n < 1$) ou faibles ($n > 1$).

Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire:

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente : $1/n$, et d'ordonnée à l'origine: $\ln K_F$.

I.2.6 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants:

I.2.6.1 Structure des adsorbants

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [27].

I.2.6.2 Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats.

Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [27].

I.2.6.3 Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations[27].

I.2.6.4 Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique[27].

I.2.6.5 Polarité et la charge de surface

L'adsorbant et l'adsorbat doivent être de polarité voisine . La charge de surface aussi joue un rôle très important dans l'adsorption (interaction électrostatique entre la charge négative et la charge positive). La charge de surface responsable des forces d'attraction/répulsion gouverne un grand nombre de phénomènes tels que l'agrégation, la floculation et la sédimentation des particules, la sorption d'ions, l'adhésion des microorganismes[2].

I.2.7 Principaux adsorbants industriels

Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants.

I.2.7.1 Le charbon actif

Actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux usées à travers le monde. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. On peut citer par exemple les colorants, les phénols, les tensioactifs, et les pesticides. charbon actif est utilisé dans les stations de potabilisation des eaux dans l'étape de finition. Cependant, l'utilisation du charbon actif se heurte à différents inconvénients, son coût de fabrication est élevé et il est difficile à régénérer[28]



Figure I.2.3: Grain de charbon actif (GCA).

I.2.7.2 Les zéolites

De charge négative, sont des aluminosilicates qui possèdent une grande porosité. Ainsi, elles présentent une capacité d'échange ionique relativement élevée et des surfaces spécifiques importantes et de plus, elles ne sont pas chères. Elles sont utilisées pour éliminer des phénols ou des colorants. Les résines échangeuses d'ions sont aussi efficaces pour éliminer des colorants et des polluants organiques comme la bentazone[28].



Figure I.2.4: les zéolites.

I.2.7.3 Gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) comptent parmi les principaux adsorbants et se prêtent à de nombreuses applications. C'est une forme d'acide silicique se présentant sous la forme de granulés irréguliers et poreux [29](Figure I.2.5).



Figure I.2.5: Gel de silice.

I.2.7.4 Alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium obtenues par déshydratation thermique de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, appelé hydrargillite et qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse. Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques polaires. Grace aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides.[25]

I.2.8 Caractéristiques des principaux adsorbants industriels

Tableau I.2.2:Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [14].

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2500	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.4

Partie 3

Le graphène

Introduction

On s'attachera dans ce chapitre l'historique du graphène, sa structure unique et les différentes méthodes de synthèse. Nous présenterons également l'oxyde de graphène ses propriétés, méthodes de synthèse ainsi que son vaste champ d'applications.

I.3.1 Le graphène

I.3.1.1 Historique

Le carbone est l'un des éléments les plus intrigants du tableau périodique, c'est en grande partie dû à ses nombreuses formes allotropiques. Dans la nature, il est notamment présent sous la forme de carbone amorphe, diamant ou graphite¹, matériaux connus et utilisés depuis des millénaires. Toutefois, jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, avec les travaux d'A. Lavoisier sur le diamant et de C.W. Scheele sur le graphite, on ignore que ces matériaux sont tous deux constitués de carbone pur. Plus récemment, l'étude de nouvelles formes allotropiques de synthèse du carbone a connu un essor important. La découverte du fullerène par Kroto *et al.*, synthétisé par ablation laser de graphite, a valu à ses auteurs le prix Nobel de chimie en 1996. A partir de 1991, les travaux d'Iijima *et al.* portant sur les nanotubes de carbone multifeuillets et mono-feuillets suscitent un engouement très important lié aux excellentes propriétés mécanique, électrique et thermique de ce nouveau nanomatériau. Étonnamment, les travaux expérimentaux sur le graphène, plan d'atomes de carbone arrangés en hexagone et brique élémentaire du graphite, du fullerène et des nanotubes de carbone vont apparaître quelques années plus tard. Le graphène est pourtant étudié depuis longtemps de manière théorique. Dès 1947, P.R. Wallace prévoit la structure de bande du graphène tandis qu'en 1956, J.W. McClure propose un modèle pour la fonction d'onde des électrons dans le graphène[31].

I.3.1.2 Définition

Le graphène, il a été isolé en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester. Pour cette découverte, Andre Geim a reçu, avec Konstantin Novoselov, le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène est un des allotropes du carbone, comme les nanotubes de carbone, les fullerènes ou le diamant. Il se présente sous la forme d'une monocouche à deux dimensions de carbone au sein de laquelle les atomes de carbone en configuration sp^2 forment une structure en nid d'abeilles.[32]

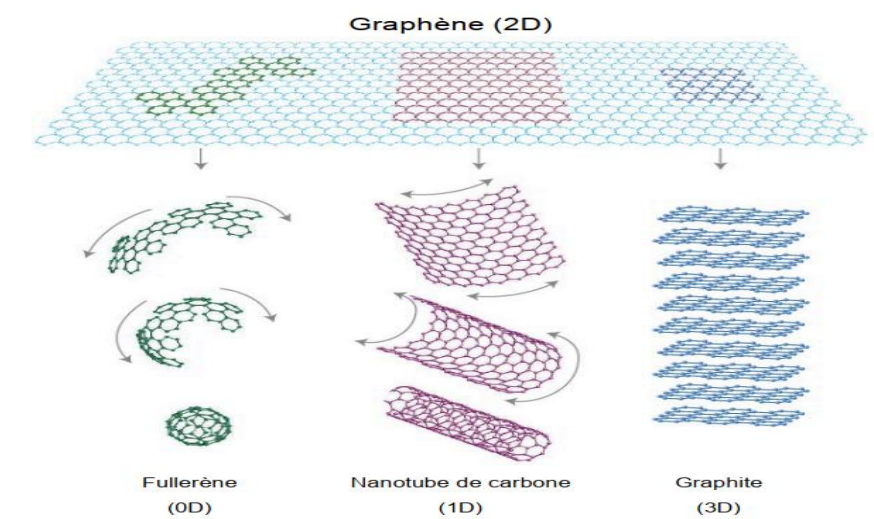


Figure I.3.1 : Structure en nid d'abeilles du graphène. Allotropes du carbone fullerène (à gauche), nanotube de carbone (au centre) et le graphène (à droite).

I.3.1.3 Structure de graphène

Pour distinguer le graphène du graphite qui est une source minérale du graphène, il est considéré dans la littérature qu'au-delà de dix feuillets superposés, l'objet observé correspond à du graphite. La distance entre deux feuillets de graphène est de $3,4 \text{ \AA}$. Cette structure cristalline en nid d'abeilles est un réseau triangulaire plan dont le motif de répétition est constitué de deux atomes de base A et B en position $(0,0)$ et $(1/3 ; 1/3)$. Dans la structure hexagonale résultante, les liaisons entre atomes de carbone sont des liaisons covalentes, la

distance interatomique est $a = 1.42 \text{ \AA}$. Les orbitales libres pz, contenant le dernier électron de valence, sont perpendiculaires à ce plan et vont s'hybrider avec les plus proches voisins, pour former des liaisons π liantes et π^* anti-liantes.[32]

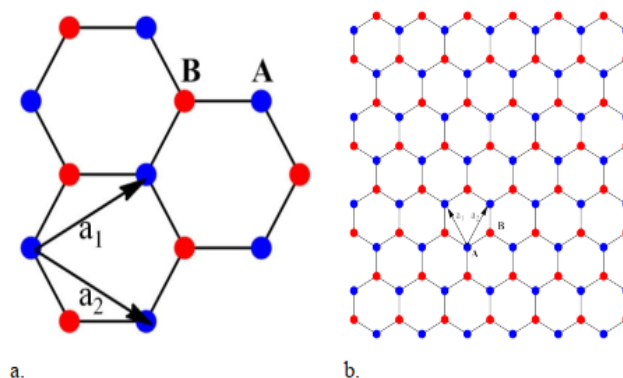


Figure I.3.2: a) Réseau direct du graphène. b) Vue d'ensemble du réseau direct du graphène.

I.3.1.4 Propriétés du graphène

I.3.1.4.1 Propriétés électronique

La structure électronique particulière du graphène lui confère des propriétés électroniques remarquables. La plus marquante étant la très grande mobilité électronique dans le graphène.

Celle-ci peut atteindre les $\mu \approx 230\,000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ à température ambiante dans le cas de graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes, soit près de 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium. La valeur de la mobilité est fortement affectée par les propriétés structurales du graphène (présence de défauts, de ridules, nombre de couches) et par son environnement (nature du substrat). A titre de comparaison, pour du graphène monocouche exfolié mécaniquement puis déposé sur un substrat de silicium la mobilité électronique à température ambiante est de l'ordre de $\mu \approx 15\,000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Déposé sur un substrat de nitrure de bore hexagonal (hBN), la mobilité électronique est de l'ordre de $\mu \approx 100\,000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Pour du graphène obtenu par CVD sur métal, l'ordre de grandeur de la mobilité électronique d'un film de graphène majoritairement monocouche et déposé sur un

substrat de silicium à température ambiante est de $\mu \approx 5\,000$ à $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Pour un film multicouches, obtenu par CVD sur nickel, les valeurs sont comprises entre $\mu \approx 200\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ et $\mu \approx 3500\text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Le graphène permet en outre l'observation de phénomènes quantiques particuliers tels que l'effet Hall quantique anormal, observable même à température ambiante ou l'effet tunnel de Klein [31].

I.3.1.4.2 Propriétés mécaniques et thermiques

Les propriétés mécaniques d'un feuillet de graphène suspendu ont été mesurées par Lee *et al.* par nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique. Ces travaux évaluent le module d'Young du graphène à 1,0 TPa, soit environ 5 fois supérieur à celui de l'acier. La résistance à la rupture du graphène est évaluée à 130 GPa. Les propriétés thermiques du graphène suspendu ont été étudiées à partir d'un dispositif utilisant la spectroscopie Raman.

En faisant varier la puissance du laser, on mesure la position de la bande G du graphène. Il a été établi que la position de la bande G du graphène varie linéairement en fonction de la température. Ainsi, connaissant l'évolution de la température du graphène en fonction de la puissance apportée par le laser, on obtient la valeur de la conductivité thermique. La conductivité thermique du graphène est élevée. Du graphène monocouche exfolié a une conductivité thermique de 5300 W/mK . Celle d'un graphène monocouche obtenu par CVD sur cuivre est d'environ 2500 W/mK . En comparaison, la conductivité thermique d'un nanotube de carbone mono-paroi individuel est d'environ 3500 W/mK [33] et d'environ 400 W/mK pour un faisceau de nanotubes.[31]

I.3.1.4.3 Autres propriétés

Le graphène possède également d'autres propriétés uniques et notamment mécaniques étant donné que c'est un matériau à la fois très fin et flexible mais également très résistant grâce à l'hybridation de ses orbitales sp^2 . Ce qui le rend très attractif pour l'électronique flexible.

De plus, il présente des propriétés optiques intéressantes de forte transparence avec un taux d'absorption de 2.3% de la lumière visible par monocouche de graphène .

Enfin, le graphène est un très bon conducteur thermique .

Des valeurs atteignant les 5000 W/m.K ont été obtenues sur du graphène à température ambiante.

I.3.1.5 Les méthodes de synthèse du graphène

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du graphène , les méthodes les plus connues sont:

I.3.1.5.1 L'exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique constitue la technique la plus traditionnelle pour obtenir du graphène. Elle permet de produire du graphène haute qualité. C'est grâce à cette technique que le graphène a été isolé pour la première fois en 2004 par K. Novoselov et A. Geim. Il s'agit d'utiliser un simple ruban adhésif pour arracher des couches de graphène d'un graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). L'opération est renouvelée plusieurs fois an d'obtenir une monocouche correspondant à du graphène. Les couches sont par la suite reportées sur un substrat. La Figure(I.3.3) montre une image des premières couches de graphène exfolié synthétisées par Novoselov sur un substrat Si/SiO₂.



Figure I.3.3 : Image d'un graphène multicouche (épaisseur = 3 nm) exfolié sur du Si/SiO₂ .

Pratiquement dépourvu de défauts et que les dimensions obtenues soient compatibles avec les techniques de lithographie, il demeure tout de même peu enclin à une production industrielle de masse pour deux raisons. D'une part, la surface produit est de quelques μm^2 .

D'autre part, cette méthode n'est pas reproductible en raison de la non-homogénéité du nombre de couches obtenues.[35]

I.3.1.5.2 L'exfoliation chimique

Cette méthode est basée sur la production de graphène oxydé également appelée la procédure Hummers. Elle consiste à oxyder du graphite en milieu acide. On récupère par la suite le graphène grâce à une exfoliation thermique dans un solvant réducteur (Figure I.3.4).[35]

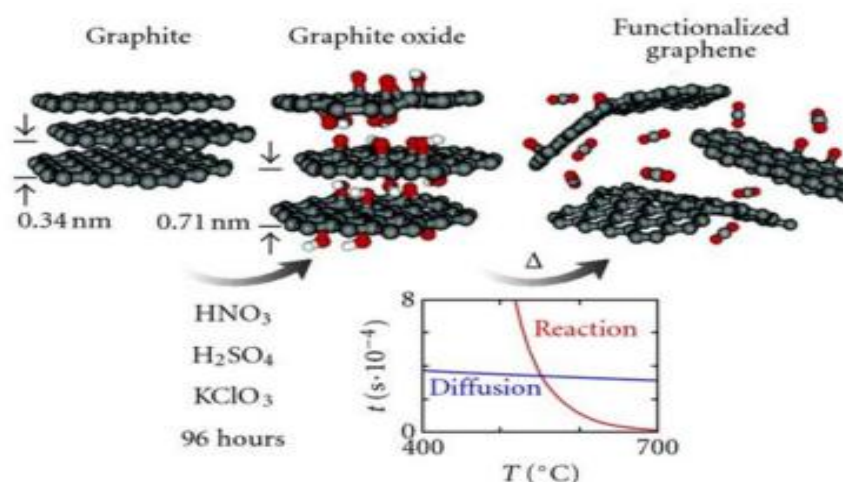


Figure I.3.4 : Synthèse chimique du graphène par la méthode Hummers combinée à une réduction thermique.

I.3.1.5.3 Synthèse épitaxiée sur SiC

Ce procédé de croissance de graphène consiste à chauffer à haute température sous vide ou sous pression atmosphérique d'argon un substrat de carbure de silicium (SiC) jusqu'à la sublimation des atomes de Si en surface. Les atomes de C restant se réorganisent sous forme de structure graphitique. Le graphène formé est majoritairement multicouches mais il est possible d'obtenir localement du graphène monocouche. C'est un procédé très intéressant car le graphène obtenu est de bonne qualité structurale et la taille de l'échantillon de graphène est seulement limitée par la taille du substrat de SiC. De plus, le graphène est formé directement sur un matériau isolant, l'ensemble graphène/SiC pouvant être utilisé pour la fabrication de systèmes en microélectronique tels que des transistors. Cependant, le coût élevé du SiC et les

températures de synthèse supérieures à 1000 °C du procédé limitent l'intérêt de la croissance sur SiC pour une production à grande échelle.[31]

I.3.1.5.4 Le dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur, également appelé CVD (Chemical Vapor Deposition) , repose sur un mécanisme de décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (généralement du méthane) sur un métal qui servira de précurseur de nucléation.

Cette technique a été développée progressivement avec plusieurs métaux dont : le platine (Pt) , le ruthénium (Ru) , l'iridium (Ir) , le nickel (Ni) , le cobalt (Co) et le cuivre (Cu) . En vue de son utilisation dans des applications en électronique, le graphène doit obligatoirement être transféré sur un substrat adéquat à l'aide de la technique standard utilisant une résine

PMMA (polymethyl methacrylate)) (Figure I.3.5).

Il s'agit de déposer de la résine PMMA directement sur la surface du graphène (b). Ensuite, on place l'ensemble métal/graphène/PMMA dans une solution de gravure du métal de croissance (c). On place par la suite le graphène couvert avec la PMMA sur un substrat (d) avant de le sécher (e) et de dissoudre la résine PMMA dans l'acétone (f). Cette étape demeure assez délicate en raison du traitement infligé au graphène et qui peut donner lieu à une contamination du graphène par la présence de la résine. Ceci entraîne donc une détérioration des propriétés du graphène.[35]

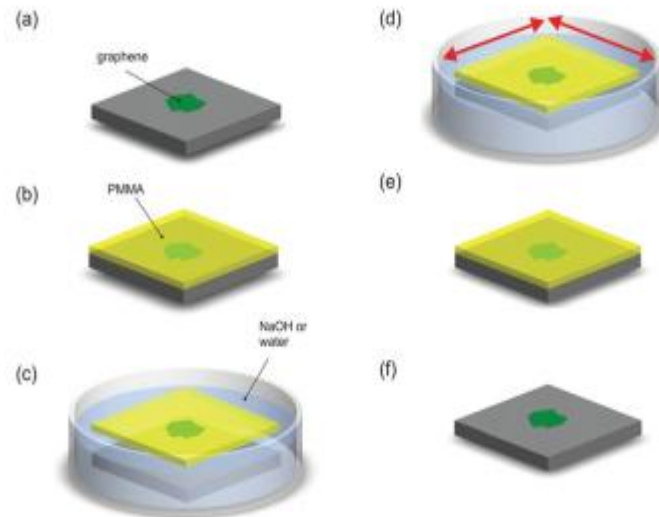


Figure I.3.5 : Principe du transfert humide du graphène CVD.

D'autres méthodes de synthèse du graphène existent comme[35] :

- Le dépôt par épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy).
- L'ouverture de nanotubes de carbone pour former des nanorubans de graphène.
- La formation de feuillets de graphène par décharge d'arc du graphite.

I.3.2 L'oxyde de graphène

Le graphène avec ses dérivés, il a attiré une attention considérable dans de très nombreux domaines (électronique, environnemental, biomédical...) et a ainsi créé une révolution en chimie et en physique de la matière condensée. Ceci est dû à ses propriétés physiques et chimiques extraordinaires et uniques. Il est composé d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure graphite. Le graphène est doté d'une surface spécifique très élevée (de l'ordre de $2600\text{m}^2/\text{g}$) [36]-[37], ce qui en fait un adsorbant potentiel à utiliser pour la dépollution d'effluents.

L'oxyde de graphène (GO), l'un des dérivés du graphène, est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.

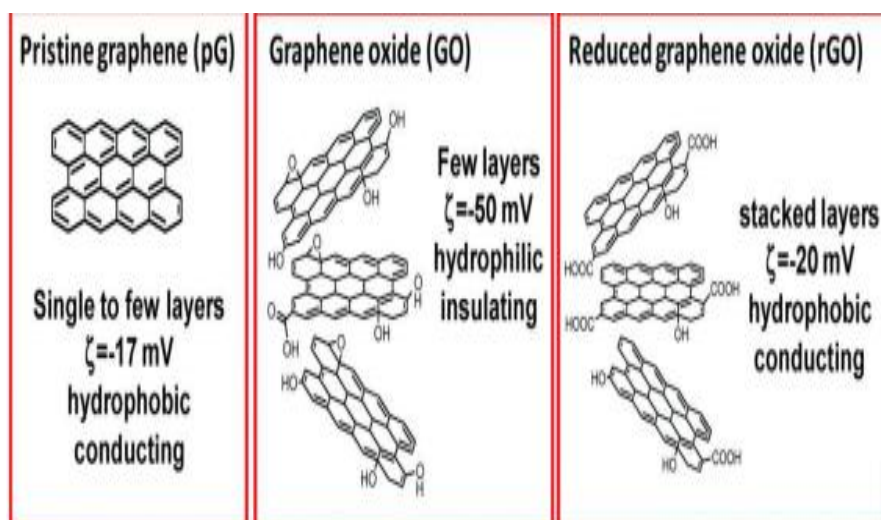


Figure I.3.6: Structure du graphène vierge et des dérivés (GO et rGO).

La transformation du graphite en oxyde de graphène (GO) est une autre voie ayant été développée afin de synthétiser du graphène en grande quantité[33].

I.3.2.1 La structure de l'oxyde de graphène

Par rapport au graphène, l'oxyde de graphène ou GO est fortement oxygéné par des groupes hydroxyle et époxyde sur des carbones hybridés sp^3 dans le plan de base, ainsi que par des groupes carbonyle et carboxyle situés au niveau des bords des feuillets sur les carbones hybridés sp^2 (**Figure I.3.7**). La structure chimique du GO ainsi que le type et la distribution de l'oxygène contenant des groupes fonctionnels ont été étudiés par RMN avec de l'oxyde de graphène marqué au ^{13}C .

Ces travaux ont fait état de la présence de doubles liaisons carbonées aromatiques et conjuguées. De plus, cette étude suggère que les bords des feuillets sont fonctionnalisés non seulement avec des fonctions hydroxyle et époxyde mais également par d'autres groupes fonctionnels en faible quantité : hémiacétals cycliques, esters, acides, et cétones. Ces groupes fonctionnels sont des sites réactifs potentiels pour une variété de réactions de modification de surface[2].

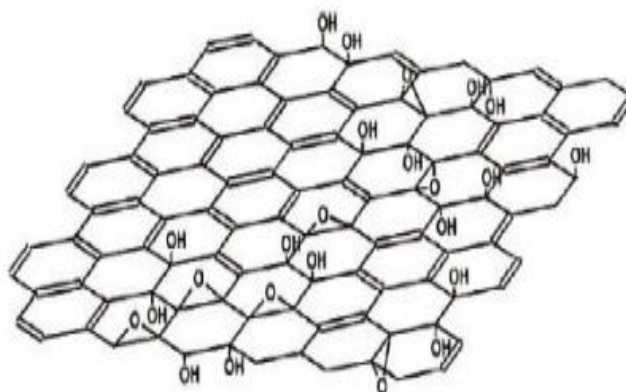


Figure I.3.7 : Structure de l'oxyde de graphène.

I.3.2.2 Les propriétés de l'oxyde de graphène

Le GO est moins bon conducteur que le graphène en raison de la présence de fonctions oxygénées. Il est possible d'éliminer ces groupements fonctionnels par une réduction chimique ou thermique pour restaurer les propriétés électriques. Par contre, ce procédé implique des imperfections dans la matrice de carbone et dégrade les propriétés électriques comparées au graphène vierge. La conductivité (0,05 à 2 S/cm) et la mobilité des électrons (2 à 200 cm^2/Vs) de l'oxyde de graphène réduit restent de deux à trois ordres de grandeur, inférieurs au graphène vierge obtenu par CVD[38].

I.3.2.3 Méthode de synthèse de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est généralement obtenu à partir du graphite grâce à l'utilisation d'oxydants tels que le chlorate de potassium, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le permanganate ou le chlorate de potassium. C'est en 1859 que Benjamin Collins Brodie s'intéresse à la réactivité du graphite. Il ajoute dans sa réaction du chlorate de potassium (KClO_3) à une suspension de graphite dans de l'acide nitrique (HNO_3). Le matériau obtenu après cette étape a une masse plus élevée et il est composé de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). L'oxydation du graphite par cette voie se réalise en quatre étapes et le matériau est composé de carbone (61 %), d'hydrogène (2 %) et d'oxygène (37 %). Après la découverte de Brodie [39], une autre méthode d'oxydation du graphite apparaît, celle de

Staudenmaier[40]. La procédure n'est pas fondamentalement différente de celle de Brodie, on peut souligner l'utilisation d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'une plus grande quantité de chlorate de potassium ($KClO_3$). Le matériau résultant n'est guère différent de celui préparé par Brodie avec un ratio C/O proche de 2.

Il faut attendre soixante ans avant de voir arriver une nouvelle méthode, celle de Hummers et Offeman [41]. Cette méthode utilise du permanganate de potassium ($KMnO_4$) et de l'acide sulfurique concentré comme réactifs. Cette approche se distingue de celle de Brodie notamment par une durée de réaction plus courte. Néanmoins, la méthode d'Hummers nécessite une étape supplémentaire d'élimination des ions permanganate par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Ces trois méthodes représentent les trois principales voies à partir desquelles d'autres protocoles ont été établis ces dernières années avec quelques modifications[32].

Les différentes méthodes du graphite pour obtenir du GO sont présentées dans le tableau :

Tableau I.3.1 : Les différentes méthodes de synthèse d'oxyde de graphène.

	Brodie	Staudenmaier	Hummers
Année	1859	1898	1958
Réactifs	$KClO_3$ et HNO_3	$KClO_3$ (ou $NaClO_3$), HNO_3 et H_2SO_4	$NaNO_3$, $KMnO_4$ et H_2SO_4
Temps de réaction	3 - 4 jours (10 h)	1 - 2 jours ou 10 jours	~ 2 h à 9 - 10 h
C/O	2,16 2,28	Non communiqué 1,85	2,25

I.3.3 Application de l'oxyde de graphène dans l'adsorption des polluants

Le GO est beaucoup plus facile à utiliser avec la méthode de Hummers et offre le potentiel d'une production rentable et à grande échelle. De plus, il diffère du danger potentiel des CNTs

pour la santé humaine. Toutes les caractéristiques remarquables du GO mentionnées ci-dessus démontrent ses applications très potentielles en tant qu'excellent agent de traitement de l'eau.

En fait, des études antérieures ont déjà prouvé que l'oxyde d'azote pouvait être efficace pour éliminer de l'eau divers types de matières organiques et d'ions métalliques. Le rôle du GO dans le traitement de l'eau devient de plus en plus important, donc bien comprendre le mécanisme de traitement est d'une grande importance.

Évidemment, l'adsorption est le plus souvent en cause, parce que le GO s'avère être très adsorbant et qu'il a une grande affinité pour de nombreux contaminants, y compris les colorants, les métaux lourds et les phénols. L'affinité de GO peut être principalement attribuée à deux aspects : les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et la matrice aromatique. Les premiers sont faciles à lier les espèces hydrophiles en raison d'interactions électrostatiques ou de liaisons hydrogène, et le dernier tend à des organes hydrophobes par empilement ou interactions hydrophobes. Cependant, le rapport relatif des deux régions fonctionnelles dans le GO est flexible et varie fortement avec les conditions d'oxydation, ce qui fait du GO un matériau de diversité structurale qui présente une sélectivité et des caractéristiques d'adsorption variables. De plus, il est évident que la performance d'adsorption de GO dépend grandement de ses caractéristiques structurales. Par conséquent, une étude détaillée des effets des caractéristiques structurales, comme le degré d'oxydation de GO, sur son comportement d'adsorption est très utile pour comprendre le mécanisme d'adsorption et les interactions particulières entre GO et les contaminants provenant des niveaux moléculaires. Par conséquent, un matériau approprié à base de GO peut être sélectionné ou conçu avec succès en fonction des caractéristiques des contaminants ciblés et du mécanisme de traitement [41].

Chapitre II

**Matériels et technique
expérimentales**

Introduction

Ce chapitre est consacré aux matériels et techniques expérimentales, nous allons décrire le procédé expérimental utilisé pour la synthèse de l'oxyde de graphène et les différentes techniques de caractérisation de notre matériau, l'optimisation des conditions opératoires, et aussi le protocole expérimental de l'adsorption.

II.1 Protocole expérimental de synthèse de l'oxyde de graphène

II.1.1 Matériels utilisés

Plaque chauffante avec agitation magnétique, centrifugeuse, thermomètre, bain marie, étuve. Becher, éprouvette, burette.

II.1.2 Produits(réactifs)utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse sont regroupés dans le tableau II.1

Tableau II.1 : produits chimiques utilisés pour la synthèse de GO par la méthode de Hummer modifiée.

Produit	Masse molaire (g/mol)
Flacons de graphite(>20 μm)	-
Nitrate de sodium NaNO_3	85
Permanganate de potassium KMnO_4	158.03
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	34.02
Acide sulfurique H_2SO_4	98.08
Acide chlorhydrique HCl	36.46
Eau distillée H_2O	18

II.1.3 protocole de synthèse

La tentative a été faite pour synthétiser de l'oxyde de graphène GO ayant peu de couche en utilisant une méthode de Hummer modifiée[42] par la méthode hydrothermale. Cette synthèse implique à la fois l'oxydation et l'exfoliation des feuilles de graphite en raison du traitement thermique de la solution. La méthode de synthèse par étapes est donnée comme suit[43]:

On prend 2g de graphite et 2 g du nitrate de sodium (NaNO_3) ont été mélangés dans 90ml de l'acide sulfurique H_2SO_4 dans une fiole jaugée de 1000 ml maintenue dans un bain de glace ($0-5^\circ\text{C}$) pendant 4 heures sous agitation continue.

On ajoute 12 g du permanganate de potassium en suspension très lentement. Le taux d'addition a été soigneusement contrôlé pour maintenir la température de réaction inférieure à 15°C .

Le mélange est dilué avec une addition très lente de 184 ml d'eau et maintenu sous agitation pendant 2 heures. Le bain de glace a ensuite été retiré et le mélange a été agité à 35°C pendant 2 heures. Le mélange ci-dessus est maintenu dans un système de reflux à 98°C pendant 10-15 minutes. Après 10 min, changer la température à 30°C , ce qui donne une solution colorée brune.

Encore après 10 min, changez-le à 25°C , et maintenez la température pendant 2 heures. La solution est finalement traitée avec 40 ml de H_2O_2 par lesquels la couleur devient jaune vif.

200 ml d'eau sont prélevés dans deux béchers séparés et une quantité égale de solution préparée est ajoutée et agitée pendant 1 heure. Il est alors maintenu sans agitation pendant 3-4 heures, où les particules se déposent au fond et l'eau restante est versée pour filtrer.

Le mélange résultant est lavé plusieurs fois par centrifugation avec d'acide chlorhydrique HCl à 10% et ensuite avec de l'eau bi-distillée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il forme une substance analogue à un gel (pH neutre). Après centrifugation, la substance analogue à un gel

est séchée sous vide à 60°C pendant plus de 6heures à la poudre GO.

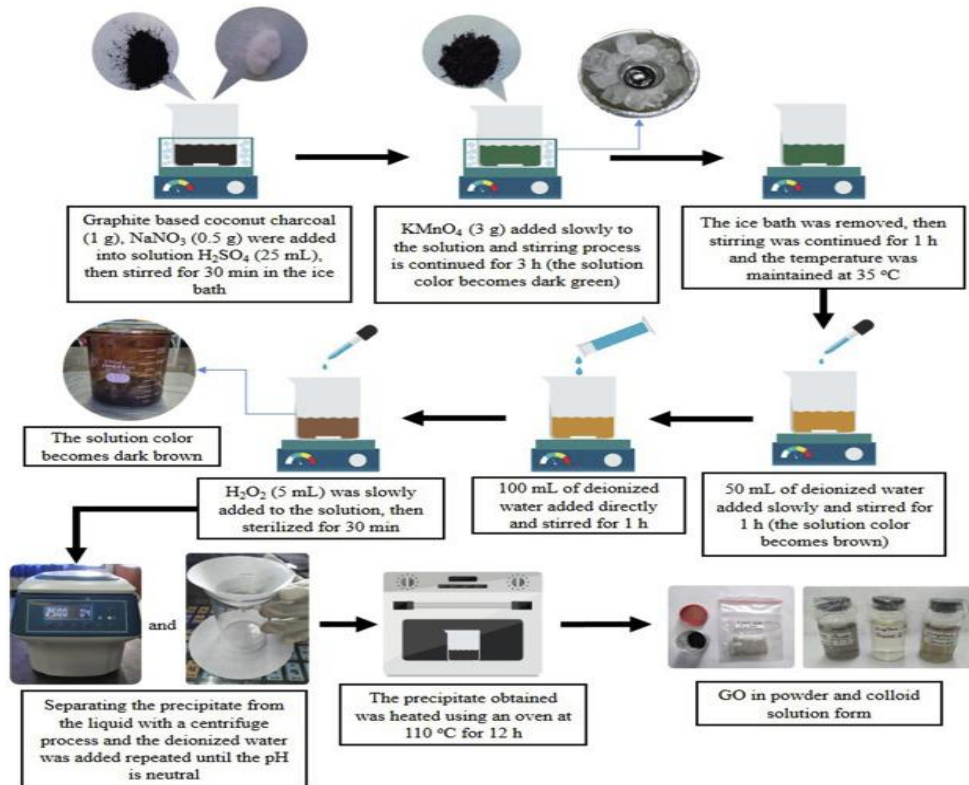


Figure II.1 :schéma illustratif de synthèse de GO par la méthode de Hummer modifié.

II.2 Techniques de caractérisation

Notre matériau est caractérisé par les différentes techniques d'analyse , à savoir UV-Visible, FTIR et raman .

II. 2.2 Spectroscopied'absorptionUV-visible

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est [45]:

$$\text{Ultraviolet : } 200 \leq \lambda \leq 400\text{nm Visible : } 400 \leq \lambda \leq 800\text{nm.}$$

II.2.2.1 Loi d'absorption de la lumière

La relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert donnée par :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

T : en % est la transmission ;

l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ;

C : est la concentration des espèces absorbantes ;

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

II.2.2.2 Transition électronique

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n :

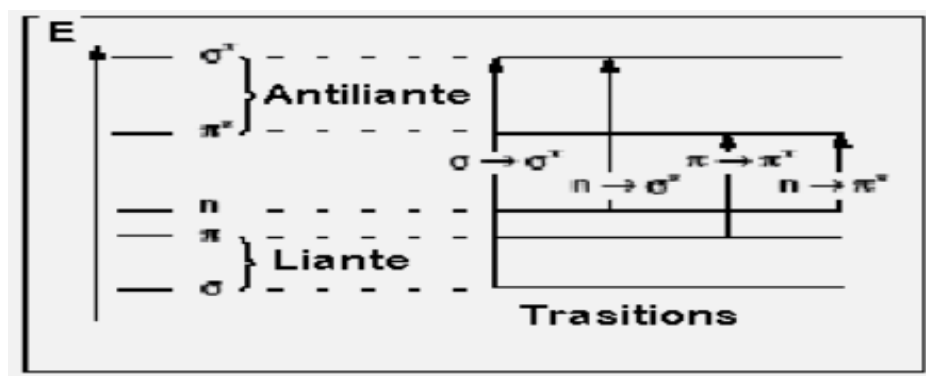


Figure II.2 : L'excitation électronique conduit à de différentes transitions électroniques- σ construites à partir d'OA ayant un recouvrement axial ;
 - π construites à partir d'OA ayant un recouvrement latéral ;
 - n OM non liantes ;
 - π^* OM anti-liantes ;
 - σ^* OM anti-liantes.



Figure II.3 : photographie de l'appareil UV-VISIBLE.

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet d'étudier les mouvements de vibration des atomes dans une molécule. Cette méthode est souvent utilisée pour identifier des composés organiques et inorganiques, déterminer l'organisation conformationnelle et obtenir des informations structurales. Cette technique consiste à faire agir des radiations infrarouges sur un échantillon à analyser ; les rayonnements infrarouges (IR) vont se propager à travers un cristal qui est mis en contact avec l'échantillon (solide ou liquide). Si l'énergie du rayonnement IR est égale à la fréquence de vibration d'une des liaisons de la molécule irradiée, cette dernière va absorber ces photons et va s'émettre à vibrer. L'application de la loi de Hooke va permettre de définir la théorie de la spectroscopie infrarouge à travers l'équation suivante [44]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{(m_A + m_B)}{m_A m_B}}$$

Où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde de la liaison chimique (cm^{-1}), c est la vitesse de la lumière ($3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$), f est la constante de force de la liaison (dyne cm^{-1}), et m_A et m_B sont les masses des atomes A et B formant la liaison (g). La région infrarouge utilisée est située entre $2,5 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$, ce qui correspond à des nombres d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .



Figure II.4: photographie de l'appareil FTIR.

II.2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'étude des modes vibrationnels qui ne sont pas observés par spectroscopie IR ou qui ne donnent que de faibles bandes d'absorption IR. Ces modes vibrationnels sont observés en raison de la diffusion inélastique (Raman) d'un faisceau laser qui interagit via les phonons dans le solide. L'interaction d'une molécule avec le champ électromagnétique ne conduirait au transfert d'énergie du champ à la molécule que si la condition de fréquence de Bohr est remplie:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Où ΔE est la différence d'énergie entre deux états quantifiés, Si la différence d'énergie entre le rayonnement incident et émis est égale à un quantum d'énergie vibrationnelle, les photons émis seront appelés photons de Stokes. Cependant, si la molécule perd de l'énergie vibratoire lors de la réémission, les photons obtenus possèdent des énergies plus grandes que l'énergie d'excitation, ces photons sont : appelés photons anti-Stokes.

L'irradiation diffusée comporte deux parties ; d'une part, la diffusion de Rayleigh où la fréquence reste la même que le faisceau incident et d'autre part, la diffusion Raman à laquelle la fréquence est décalée par la valeur de la fréquence vibrationnelle de la molécule. Ce décalage Raman dans l'énergie des photons laser conduit à la formation d'un spectre Raman spécifique de chaque matériau, permettant ainsi d'utiliser la spectroscopie Raman comme méthode d'identification de différents composés[46].

II.3 Adsorption du bleu de méthylène par l'oxyde de graphène

II.3.1 Bleu de Méthylène (BM)

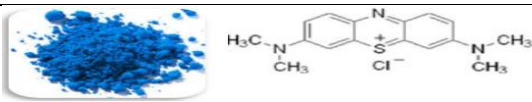
On a utilisé l'oxyde de graphène pour la dégradation d'une solution du bleu de

méthylène (BM) a une concentration de 4 mg/L.

Le Bleu de Méthylène ($C_{16}H_{18}N_3ClS$ "chlorure de 3,7 bis (diméthylamino) phénothiazin-5-ium" selon l'IUPAC) est un dérivé de phénothiazine, c'est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il aussi existe le plus courant sous forme tri-hydraté . Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [46]

Le tableau suivant illustre les propriétés physico-chimiques du BM:

Tableau II.2 : propriétés physico-chimiques du BM.

Propriétés	BM
Apparence	Cristaux bleu
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	319,85
Solubilité dans l'eau à 20 °C	50 g·L ⁻¹
Point de fusion °C	180
pH	5,9
Structure chimique	

II.3.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption pour le BM

La détermination de la longueur d'onde d'absorption pour le bleu de méthylène est une étape préliminaire. Le spectre en UV-Visible de la concentration de 4 mg/L de MB est réalisé au laboratoire par un balayage spectral de 200 à 800 nm . La longueur d'onde du maximum d'absorption pour le colorant bleu de méthylène est de 664 nm.

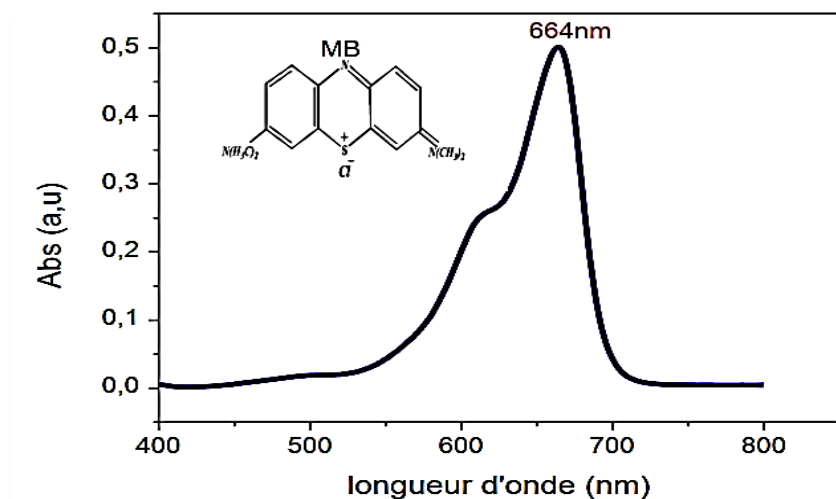


Figure II.5 :détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible pour le BM (C=4mg/L, λ_{max} =664 nm).

II.3.3 Courbe d'étalonnage

On prépare une solution mère de MB d'une concentration de 20 mg/L et à partir de cette solution, on prépare des solutions filles diluées de concentration : 2,5,10 et 15 mg/L dans des fioles de 250mL. On a utilisé l'appareil UV-visible pour un balayage afin de déterminer l'absorbance de la solution colorée par le BM pour des concentrations différentes .

La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure suivante:

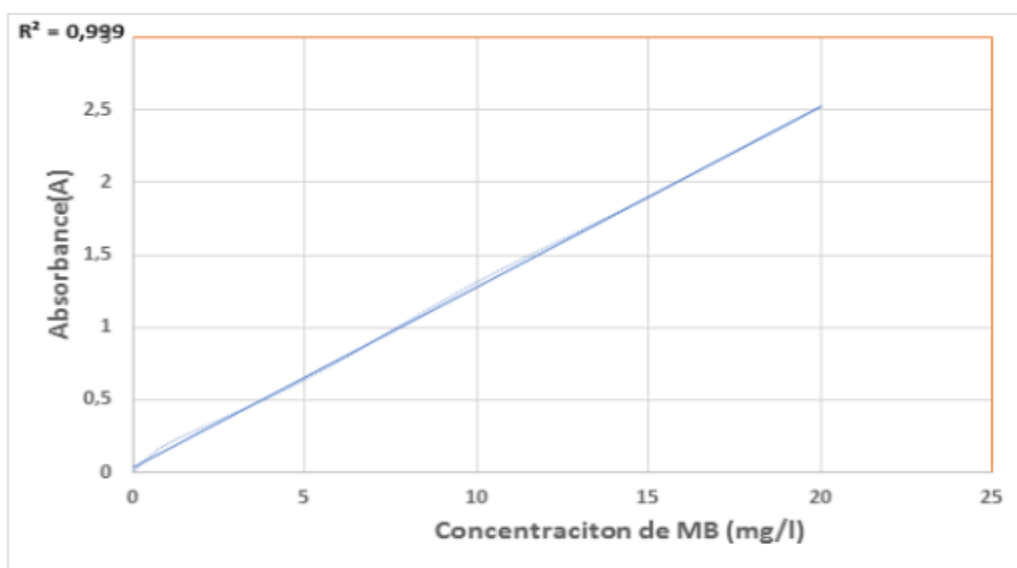


Figure II.6: courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM).

II.4 Etude expérimentale de l'adsorption

le protocole schématiser sur la figure II.7 représente l'adsorption du BM par le GO:

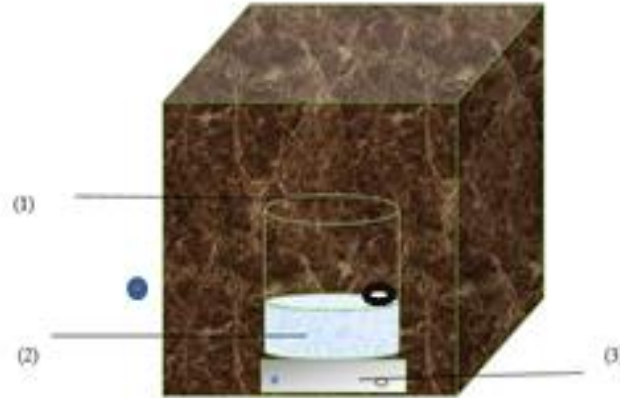


Figure II.7 : Dispositif expérimentale de l'adsorption de BM par le GO.

(1) Becher, (2) La solution polluée en BM + le matériau, (3) Agitateur magnétique.

II.4.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de la saturation de l'adsorbant, ainsi d'examiner l'influence de la concentration initiale en BM sur la capacité d'adsorption.

Nous avons varié la concentration initiale en BM (10 / 15 et 20 mg/L) en gardant les autres paramètres constants (masse d'adsorbat = 0.5 mg , pH=libre , T^{re} = ambiante) .

II.4.2 Effet de la masse d'adsorbant

A fin d'optimiser la masse d'adsorbant pour l'elimination du BM , une étude a été effectuée avec différentes masses d'adsorbant (1 / 0.5et 0.25 mg) et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0=20$ mg/L, pH=libre, T^{re} =ambiante).

II.4.3 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption , sa valeur optimum pour la fixation d'un polluant dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure

du polluant étudié . Par conséquent , l'adsorption du BM sur le GO a été examiner à différents pH (3 / 7 et 10) en maintenant les autres paramètres constants ($C_0=20$ mg/L , masse d'adsorbant= 0.25 mg , T^{re} = ambiante .

Le pH est préalablement ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH).

Chapitre III

Résultats et discussion

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter l'interprétation des résultats obtenus suite aux études d'optimisation de l'adsorption de BM par l'utilisation de l'adsorbant synthétisé (l'oxyde de graphène), en optimisant les différents paramètres mis en jeu (masse de l'adsorbant, concentration en polluant et pH de la solution).

III.1 Caractérisation de matériau

Nous discuterons les différents résultats de caractérisations obtenues (UV-Vis, FTIR et Raman) afin de déterminer la structure de l'oxyde de graphène.

III.1.1 Spectroscopie UV-Visible

Les échantillons ont été analysés à l'aide de l'appareil de la marque "K-LAB".

La figure III.1 illustre le spectre d'analyse par UV-Visible de l'oxyde de graphène :

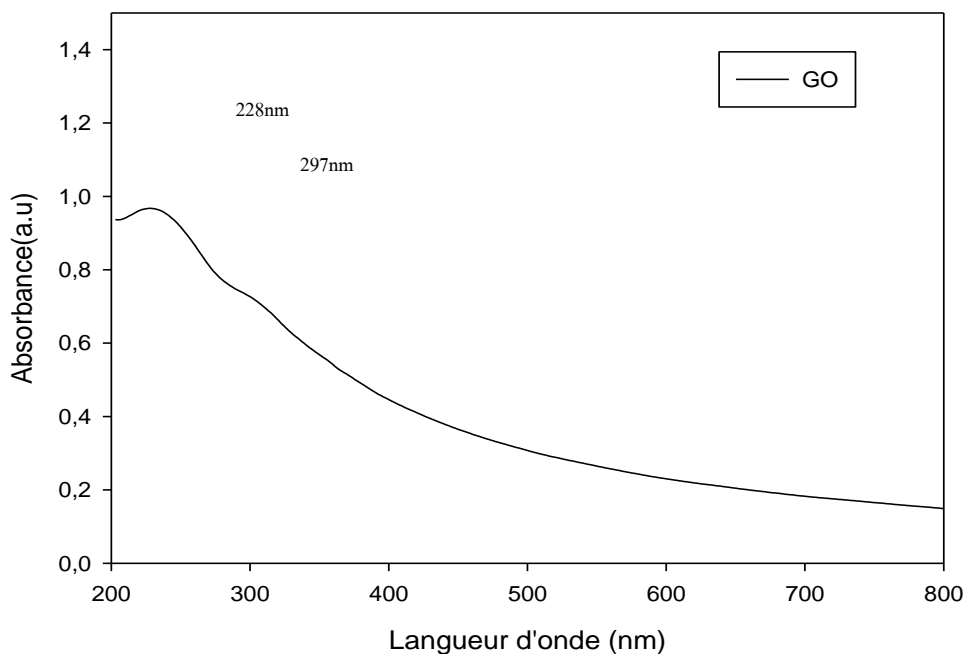


Figure III.1: Spectre d'absorption UV-Visible de GO.

Le spectre d'oxyde de graphène montre une forte absorbance à 228 nm associée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sp^2 des bandes aromatiques du graphène et un épaulement à 297 nm associé à la transition $n \rightarrow \pi^*$ sp^3 des bandes C=O [47], [48].

III.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier

Le spectre IRTF obtenu par l'appareil de la marque " Jasco FT/IR-42003 pour l'oxyde de graphite est montré sur la Figure III.2 :

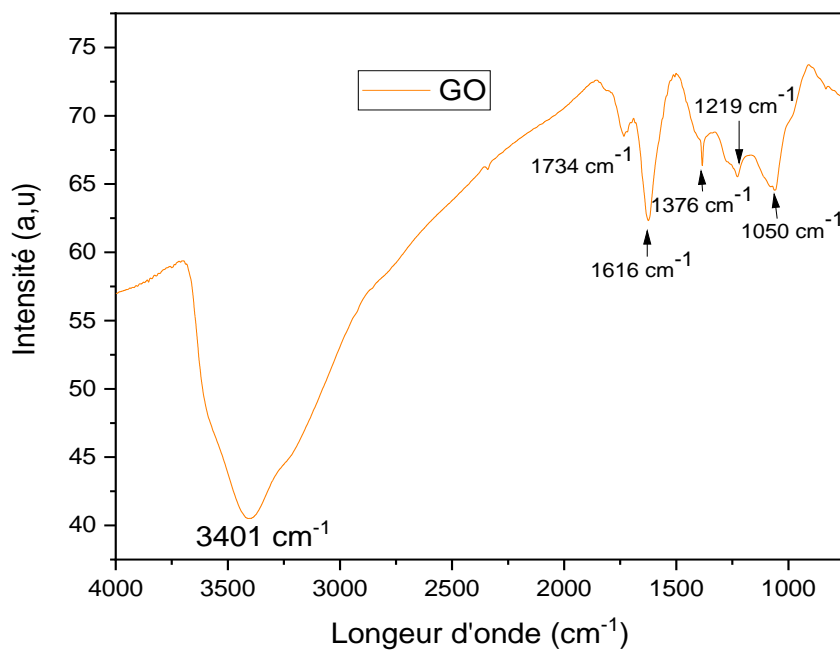


Figure III.2: Spectre infrarouge de l'oxyde de graphène GO.

Le GO est caractérisé par l'existence de plusieurs bandes de transmission qui confirment la présence d'une variété de fonctions : La bande à 3401 cm^{-1} est attribuée au groupe hydroxyle (O-H) [8],[9]. Une bande intense à 1734 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O). Les bandes d'absorption à 1376 , 1219 et 1050 cm^{-1} observées sur le spectre de GO sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes (C-OH), (C-O-C), et (C-O), respectivement, tandis que la bande d'absorption à 1628 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation de la liaison (C=C) [49],[50].

V.1.3 Spectroscopie Raman

La figure III.3 montre le spectre Raman de GO :

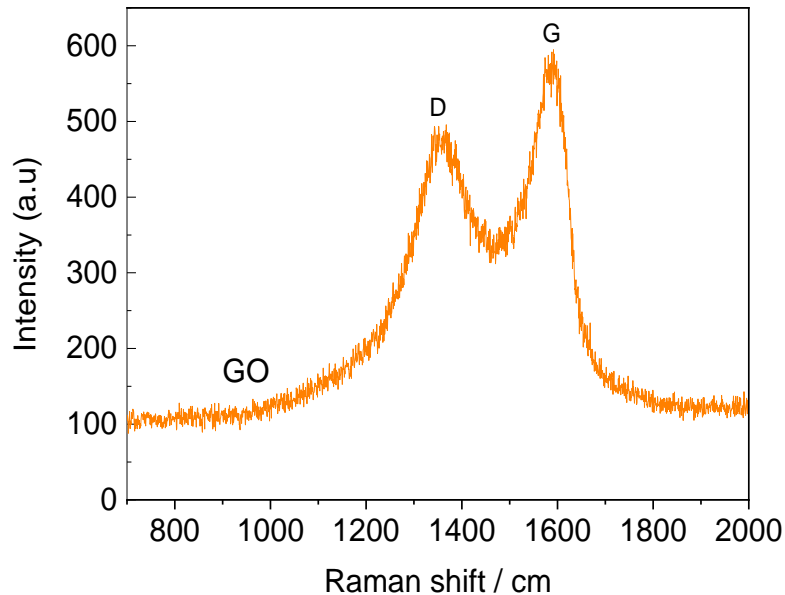


Figure III.3: Spectre Raman de GO.

Ce spectre montre que l'oxyde de graphène GO présente deux pics principaux caractéristiques : la bande D à $\sim 1357 \text{ cm}^{-1}$, résultant d'un mode actif du point-K de symétrie A_{1g} résultant de la respiration des atomes du plan de graphène. La bande G qui se situe à $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$, résulte de la diffusion du premier ordre du phonon E_{2g} [52],[53].

III.2 Etude de l'influence des différents paramètres opératoires

III.2.1 Effet de la concentration initiale du polluant

La figure (III.4) représente la variation de la quantité adsorbée de BM par le GO en fonction du temps pour différentes concentration de la solution . Les résultats révèlent que le temps nécessaire à l'équilibre est atteint au bout de 100 minutes .

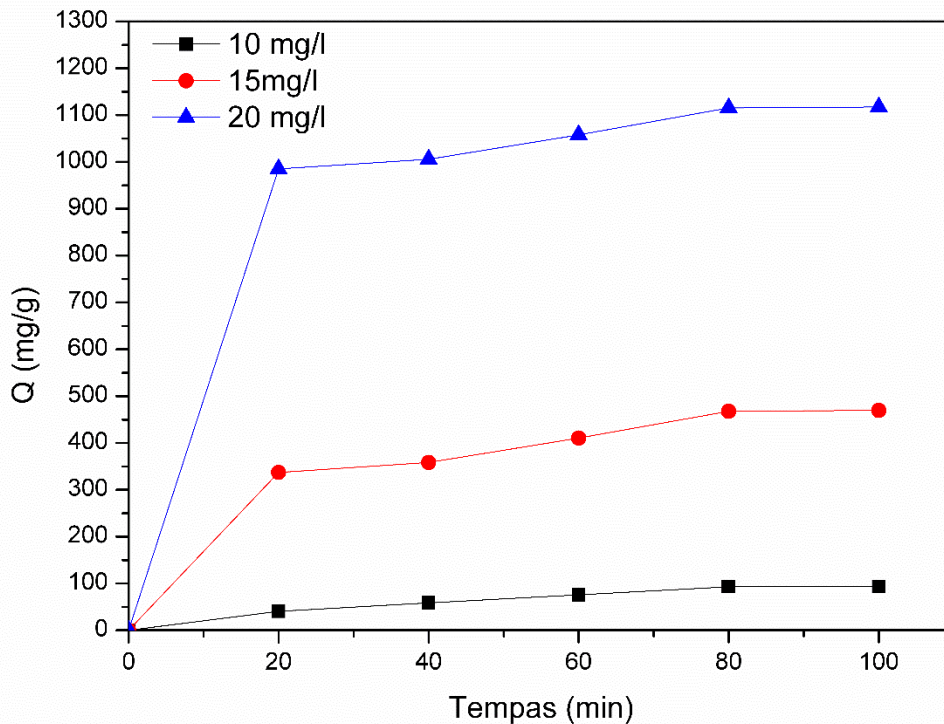


Figure III.4 : Effet de la concentration initiale de la solution sur l'adsorption du BM par GO.(T: ambiante , pH:libre , masse d'adsorbant =1mg).

Les courbes ont une allure générale identique et représentent la variation de la quantité du BM adsorbée par le GO au cours du temps.

Les courbes montrent que la capacité d'adsorption des différents échantillons croît en augmentant la concentration initiale avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante de 1117 mg/g ,469mg/g et 92mg/g pour les concentrations 20mg/L, 15mg/L et 10mg/L respectivement après 100 minutes(temps de l'équilibre) de contact avec le GO. Par ailleurs, les résultats montrent que la concentration 20mg/L présente la capacité d'adsorption la plus élevée par rapport aux autres concentrations .

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BM . Ce résultat s'explique par le fait qu'aux grandes concentrations initiales en BM la force d'entraînement ,dû au gradient de concentration est plus forte , et la

quantité du BM adsorbée par unité de masse d'adsorbant, sera plus importante. En outre, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules du BM et l'adsorbant, par conséquent augmentation du processus d'adsorption.

III.2. 2 Effet de la masse d'adsorbant

La figure (III.5) illustre la variation de la quantité adsorbée (mg/g) de BM par le GO en fonction du temps de contact pour des différentes masses d'adsorbant (GO).

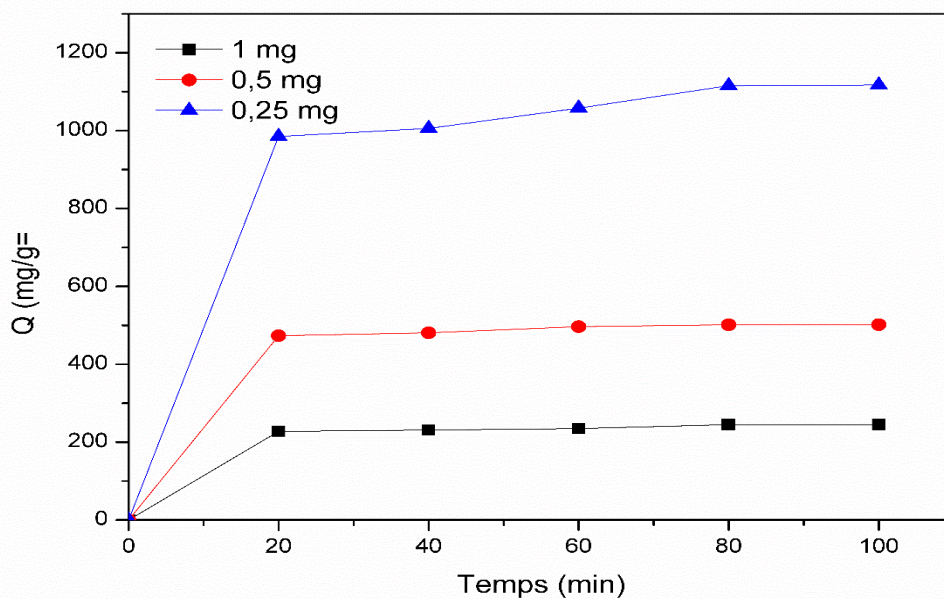


Figure III.5 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BM par le GO. (T: ambiante, pH : libre, concentration de la solution 20mg/L).

Les résultats illustrés dans la figure (III.5) montrent que cette quantité croît rapidement avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante de 1117 mg/g, 469mg/g et 92mg/g pour les masses d'adsorbant 0.25mg, 0.5mg et 1mg respectivement, on obtient la saturation du matériau après 100 minutes(temps de l'équilibre) de contact avec le GO. Les résultats montrent que la masse de 0.25 mg présente la capacité d'adsorption la plus élevée par rapport aux autres masses.

L'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à la diminution de la capacité d'adsorption, ceci est dû à l'agrégation des particules de l'adsorbant en augmentant la masse . Cette agrégation engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du BM .

III.2.3 Effet du pH de la solution

Le pH du milieu conditionne l'état de la charge superficielle aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbât. L'influence du pH sur l'adsorption de BM sur La surface de GO a été étudiée selon les mêmes conditions opératoires (optimisées).

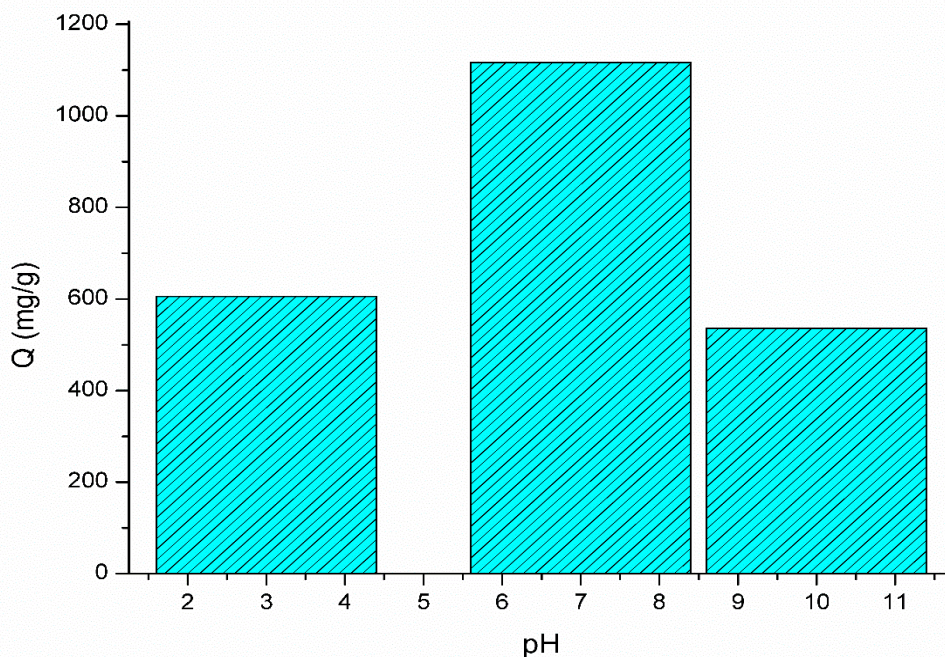


Figure III.6: Effet du pH Sur l'adsorption du BM par le GO. (T: ambiante, masse d'adsorbant= 0.25mg, $C_0= 20\text{mg/L}$).

D'après les résultats illustrés sur la figure (III.6) qui représentent la variation de la quantité du BM adsorbée par le GO en fonction du pH. On constate que le pouvoir adsorbant de GO dépend du pH. La meilleure capacité d'adsorption est celle du pH neutre (pH=7).

III.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de l'application de la formes linéaire des équations de Langmuir et Freundlich sont portés sur les figures (III.7) et (III.8).

III.3.1 Isotherme de LANGUMIR

En traçant la courbe $1/Q_e$ en fonction $1/C_e$, on obtient la courbe représentée dans la figure (III.7) correspondant à l'expression linéaire du modèle de Langmuir.

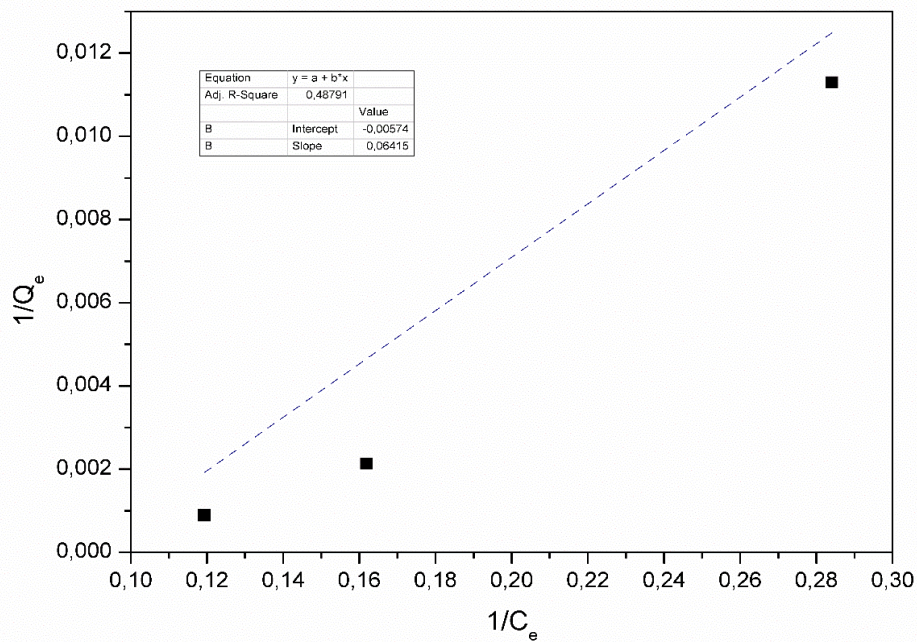


Figure III.7 : Application de modèle de Langmuir sur l'adsorption du BM par le GO.

III.3.2 Isotherme de FREUNDLISH

En traçant la courbe $\ln q_e$ en fonction $\ln C_e$, on obtient la courbe représentée dans la figure (III.8) correspondant à l'expression linéaire du modèle de Freundlich.

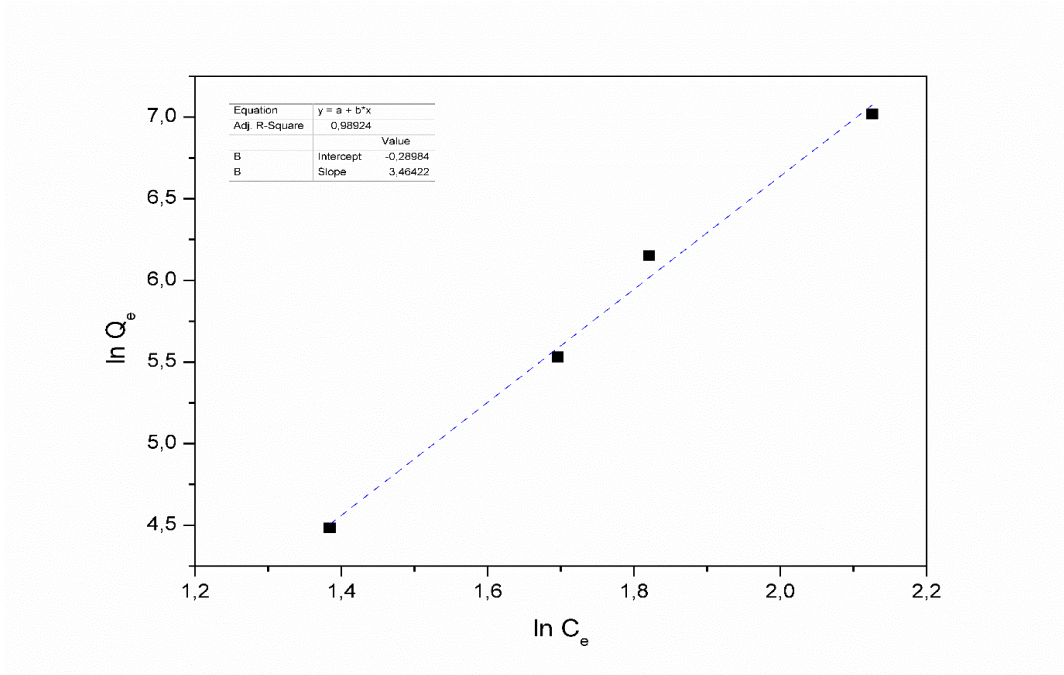


Figure III.8 : Application de modèle de Freundlich sur l’adsorption du BM par le GO.

On se basant sur les facteurs de corrélation (R^2) mentionnés dans le tableau (III .1):

Tableau III.1: Paramètres des équations de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption de BM.

Modele	Paremetre	Valeur
Freundlich	Kf (mg/g)	0.749
	N	0.289
	R^2	0.989
Langmuir	Kl (L/ mg)	-11.228
	qm (mg/g)	15.625
	R2	0.487

D’après les résultats mentionnés dans le tableau(III.1), on observe que les valeurs de coefficient de corrélation R^2 du modèle de Freundlich (0.989) est plus proche de 1 par rapport

au celui de langumir (0.487) ,donc on peut déduire que l'isotherme d'adsorption du BM par le GO est bien représentée par le modèle de FREUNDLICH.

La valeur de la constante de Freundlich est égale à 0.289, elle est comprise entre (0.1<n<0.5) ce qui s'égifie que l'adsorption est bonne .

III.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Nous avons utilisé les deux types de modèles cinétiques : modèle du pseudo premier ordre et celui du pseudo second ordre pour étudier nos résultats expérimentaux et tester leur affinité vis à vis chaque modèle . Ces deux modèle du pseudo premier ordre et pseudo second ordre sont représentés sur la figure (III.9) et la figure (III.10) respectivement.

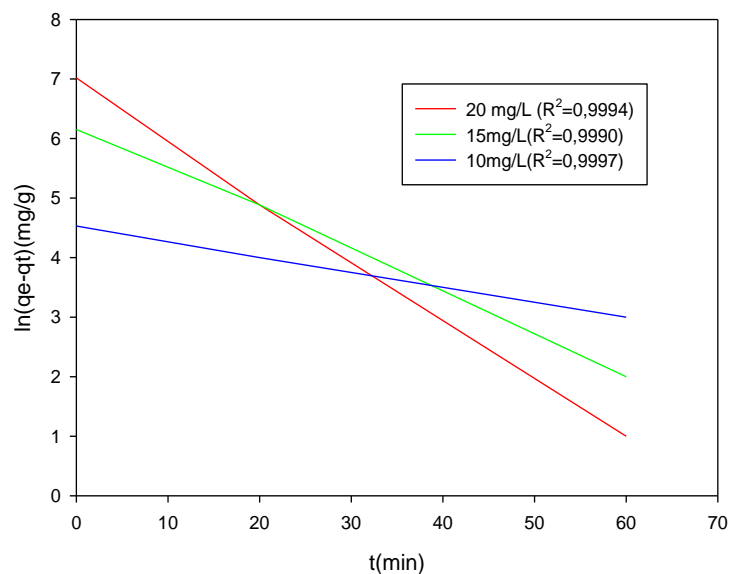


Figure III.9: Représentation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par le GO. (T: ambiante, pH: libre , masse d'adsorbant = 0.25mg , C₀ =20mg/L).

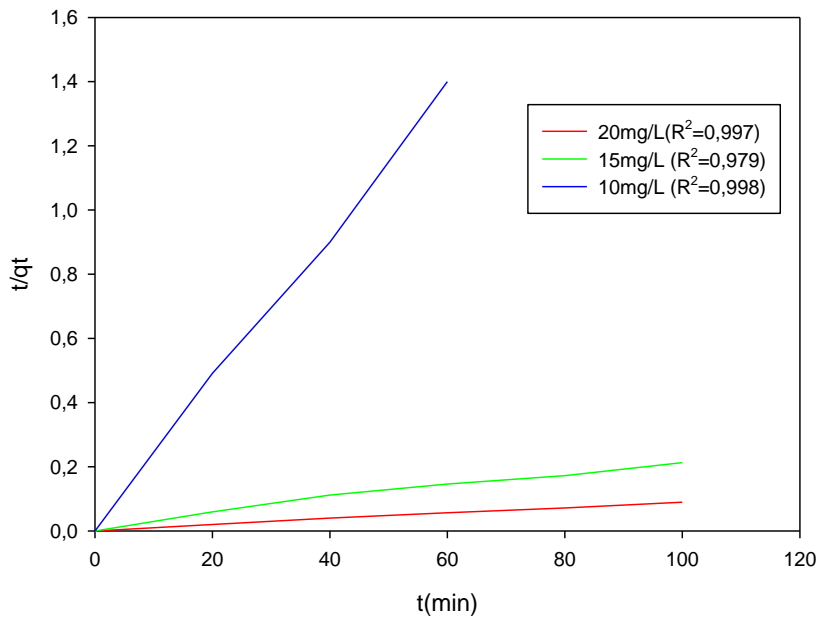


Figure III.10 : Représentation du modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l’adsorption de BM par le GO.

(T: ambiante,pH:libre , masse d'adsorbant = 0.25mg , C₀=20mg/L)

Les valeurs des coefficients de corrélation présentées sur le tableau (III.1) indiquent que les réactions d’adsorption sont mieux décrites par l’équation du premier ordre puisque elles sont plus proches de l’unité (1).

Le tableau III.2 illustre les caractéristiques du pseudo premier ordre et de pseudo second ordre:

Tableau III.2 : les paramètres caractéristiques du pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre.

	R ² du pseudo-premier ordre	R ² du pseudo-second ordre
C ₀ =20mg/L	0.9994	0.997
C ₀ =15mg/L	0.9990	0.979
C ₀ = 10mg/L	0.9997	0.998

Pour une concentration de 20mg/L ,On remarque que le R² du pseudo-premier ordre(R²=0.9994) plus proche de 1 par rapport au R² du pseudo-second ordre (R²=0.997).

Ceci nous permet de dire que l'adsorption de BM sur le GO obéit à la cinétique du premier ordre.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la méthode hydrothermale dans la synthèse de l'oxyde de graphène. Les différentes méthodes d'analyses confirment l'oxydation de graphite en oxyde de graphène, le matériau est caractérisé par l'UV-Visible, FTIR et Raman, ainsi son application comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène. Pour la dégradation du BM par le procédé d'adsorption, nous avons utilisé l'oxyde de graphène comme adsorbant.

Cette étude montre que l'augmentation de la concentration initiale C_0 du BM, pour une même masse d'adsorbant, réduit sensiblement la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, la meilleure valeur est obtenue avec la plus forte concentration (20mg/L).

La masse de l'adsorbant est un facteur déterminant dans l'amélioration du rendement d'élimination. La masse optimale de l'adsorbant est détectée pour une concentration contrainte de 20mg/L de BM est de 0,25mg.

Le pH de la solution aussi a une influence sur l'adsorption de BM, la meilleure capacité d'adsorption est celle du pH libre (pH=7)

La modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir et Freundlich a révélé que l'isotherme d'adsorption du BM est bien représentée par le modèle de FREUNDLICH.

L'application des modèles cinétique de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sur les données expérimentales retrouvés lors de l'adsorption a révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus fiable pour décrire l'adsorption de BM sur le GO c-à-d le modèle cinétique du premier ordre qui décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus.

Perspectives

Afin de compléter et d'améliorer ce travail on suggère comme perspectives les points suivantes :

- ◆ Caractérisation approfondie du matériaux (GO) par d'autres analyse avant et après le procédé d'adsorption .
- ◆ Régénération du matériau après le procédé d'adsorption.
- ◆ Réalisation de l'adsorption en continu sur colonne.

Références

Références

- [1] S. Idres Mémoire de Master Synthèse bibliographique des paramètres physico-chimiques et bactériologiques des eaux naturelles. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2020).
- [2] F. HALOUANE thèse de doctorat "Elaboration et fonctionnalisation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules d'oxyde de fer Application à l'environnement" Chimie des matériaux et de l'Environnement UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU 2018.
- [3] M. FERHAT thèse de doctorat "Valorisation des matériaux naturels Algérien associés à des biopolymères en traitement des eaux, chimie, chimie de l'environnement, faculté des Sciences, Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU, 2019.
- [4] F. Ait Abdelaziz, Mémoire de Master Contribution à l'étude des paramètres physico-chimiques et bactériologiques de trois sources d'eau de trois communes « Abi Youcef-Yakourene-Bouzeguene » Wilaya de Tizi-Ouzou. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2016).
- [5] R. OULD SI SAID, A. BEN SAAD, Mémoire de Master Modélisation de l'élimination du colorant « Jaune tartrazine » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2017).
- [6] S. AFTIS, O. DJERROUD, Mémoire de Master Elimination d'un polluant organique – nitrophénol- par adsorption sur un matériau siliceux mésoporeux. Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa.(2020).
- [7] H. Hadjou Smir Mémoire de Master Dosage de Pb, Cd, Zn et Cu dans l'Eau de Source et l'Eau de Mer de la Wilaya de Tlemcen. Université Aboubakr Belkaïd–Tlemcen(2020).
- [8] ZEGGAI Fatima Zahra Nor El Houda Mémoire de Master LA CONTAMINATION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS. Université Aboubakr Belkaïd– Tlemcen 2020.
- [9] KHELOUFI Lamia, KHIMOUZI Ferhat(2020). Elimination des colorants par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk en utilisant la technique d'adsorption : Etude bibliographique. Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa.
- [10] KOUZ Souad, TEMAZOUT Lilia Mémoire de Master Elimination d'un colorant textile (Jaune Bezacryl) par un adsorbant à base de déchets agricoles (AMCFP). Université A. MIRA – Béjaïa. 2020.
- [11] ZIDANE YAMIN Mémoire de Master. Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2014.
- [12] OULD SI SAID R, BEN SAAD A Mémoire de Master Modélisation de l'élimination du colorant « Jaune tartrazine » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2017
- [13] GHICHI HAYETTE. MANSOUR AMINA. ZERGUINE RACIHDAM Mémoire DEUA Contribution à l'estimation de la pollution organique des eaux de l'oued Monttas issus de la tannerie de Jijel. Centre Universitaire de Jijel, 2003
- [14] BENDAHMA YASMINA Houda thèse de doctorat Etude de la Rétention des colorants par des Réseaux Polymères Acryliques. Université Aboubakr Belkaïd– Tlemcen. 2019.

Références

- [15] Boudebah Insaf Mémoire de Master Elaboration de matériaux composites en objet de traitement de la pollution des eaux par photo-catalyse. Université Mohammed Seddik Ben yahia jjel **2021**.
- [16] Cherief Chahrazed ,Cherfa Kamilia(2021). Extraction d'un colorant cationique la Rhodamine B par la résine XAD4-D2EHPA. Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa
- [17] BENAÏSSA Akila Thèse De Doctorat Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Doctorat Université Mentouri Constantine. **2011**.
- [18] BELLAGUE Assia Mémoire de Master Etude de la Dégradation des Colorants Organiques de Textile par Photocatalyse, Comparaison avec d'autres Procédés d'Oxydation Avancées (POA). Université Aboubakr Belkaïd– Tlemcen **2017**.
- [19] LEMLIKCHI W Thèse De Doctorat ELIMINATION DE LA POLLUTION DES EAUX INDUSTRIELLES PAR DIFFERENTS PROCEDES D'OXYDATION ET DE CO-PRECIPITATION. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou , **2012**.
- [20] Fatima Zahra SAIDI Mémoire de MAGISTER Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Université Abou Baker Belkaid TLEMCEM **2013**.
- [21] HAMMAR Amel ,MAIBECH Thiziri ,Adsorption de colorants et de métaux lourds par des bioadsorbants : Etude bibliographique . Mémoire de Master Université A. MIRA – Béjaïa **2020**.
- [22] Aissani Said, « Elimiation du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse : les akènes de typha latifolia, Université 8 mai 1945 à Guelma, ,10. **2013**.
- [23] ZIED MARZOUGUI thèse de doctorat " Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eau usées par adsorption" faculté de sciences, Université Claude Bernard Lyon & Université de Sfax, **2016**.
- [24] MALIKA ARABI thèse de doctorat" traitements des margines par irradiation gamma et par adsorption sur différents sols dans les condition conventionnelles et sous irradiation des micro-ondes .analyse et caractérisation". faculté de chimie. UMMTO **2021**.
- [25] BERKANE NABILA Thèse de doctorat "DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX ADSORBANTS POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE", Chimie de l'Environnement ,UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU , **2019**.
- [27] Errais E:" Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques", Strasbourg, **2011**.
- [28] Layaly GHANNOUM OBEID Thèse de doctorat de Chimie-Physique " Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux" spécialité Chimie-Physique ,Université Pierre et Marie Curie , **2014**
- [29] Deyanira RICAURTE ORTEGA thèse de doctorat "ÉTUDE DU TRAITEMENT DES SILOXANES PAR ADSORPTION SUR MATÉRIAUX POREUX : APPLICATION AU TRAITEMENT DES BIOGAZ" , Génie des procédés , UNIVERSITÉ DE NANTES , **2009**.
- [30] Bahia MEROUFEL thèses de doctorat " Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes", Science du bois et des fibres, Université de Lorraine, **2015**.

Références

- [31]Olivier Duigou thèse de doctorat Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale , spécialité de chimie ,Université de PARIS-SACLAY,**2015**.
- [32] TSOTETZO Honoré thèse de doctorat en chimie" Valorisation des polysaccharides marins élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé" , Spécialité chimie, Université de Caen Normandie ,**2017**.
- [33] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 96–100, Jan. **2006**.
- [34]Mme. Sana Mzali thèse de doctorat : " Physique Méthodologie de fabrication de transistors à base de Graphène : application aux composants optoélectroniques hyperfréquences" Université Paris-Saclay préparée à L'Ecole Polytechnique ,, Paris, France.**2016**
- [35] A. Peigney; C., Laurent; E., Flahaut; R. R., Bacsá, A., Rousset,, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, vol 39, pp 507, **2001**.
- [36] M.Cécilia. Mechanisms of magnetic nanoparticles capture : application to water purification. Université Nice Sophia Antipolis, **2013**
- [37]Gomez-Navarro, C., Weitz, R.T., Bittner, A.M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. *Nano Lett.*, **2007**, 7, 3499
- [38]Brodie, B.C. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859, 149, 249
- [39]. Staudenmaier, L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1898, 31, 1481
- [40]Koch, K.R. *J. Chem. Educ.*, , 59, 973, **1982**.
- [41]Y.HAN et AL , effect of the oxydation degree of graphene oxide of the adsorption of methylene blue, *Journal of hazardous materiels* 268,191-198. **2014**.
- [42] W. S. Hummers et R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80 (6): , p. 1339, **1958**.
- [43] B. Paulchamy, G. Arthi et B. Lignesh, «A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial,» *Journal Nanomed Nanotechnol*, vol. 6, p. 253, **2015**.
- [44] H. CHERFOUH, «Fabrication et caractérisation d'une nouvelle électrode composite CuInS₂/graphène pour application dans une cellule photovoltaïque électrochimique,» *Chimie - Université du Québec à Montréal, Canada*, **2015**.
- [45] S.KHEDIDJI "recueil d'exercice de techniques d'analyses en environnement avec correction" département de chimie, université Akli Mohand Oulhadj , Bouira **2020** .
- [46] S. MOKHTARI thèse " Élaboration de nanostructures de α -Fe₂O₃ et de rGO-CuS Application en photocatalyse" faculté de technologie Filière : Science et génie des matériaux,université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, **2020**.
- [47]Li, D., et al., *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. Nature nanotechnology*. **3**(2): p. 101.**2008**.
- [48] Al-Nafiey, A.K.H., *Reduced graphene oxide-based nanocomposites: synthesis, characterization and applications*. **2016**,
- [49]Bai, J. and X. Jiang, *A facile one-pot synthesis of copper sulfide-decorated reduced grapheneoxide composites for enhanced detecting of H₂O₂ in biological environments. Analyticalchemistry*,. **85**(17): p. 8095-8101.**2013**

Références

[50] Ferrari, A.C., *et al.*, *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. **97**(18): p. 187401.2006.

Résumé

L'objectif de cette étude a été focalisé sur la synthèse d'un adsorbant " oxyde de graphène " et leur application dans l'élimination du bleu de méthylène par l'adsorption. L'optimisation des conditions opératoires tel que la masse d'adsorbant, la concentration initiale en polluant et le pH de la solution ont une influence sur l'adsorption, ces paramètres permettant une meilleure adsorption, l'étude a montré que la dégradation du bleu de méthylène est meilleure avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant (20mg/L) avec une masse d'adsorbant de 0.025 mg et avec un pH libre .

En outre , La modélisation des isothermes de l'adsorption montre que l' isothermes d'adsorption du BM est bien représentée par le modèle de FREUNDLICH , l'étude cinétique a montrée que le type de pseudo-premier ordre décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus.

Abstract

The objective of this study was focused on the synthesis of a graphene oxide adsorbent and its application in the removal of methylene blue by adsorption.

The optimization of the operating conditions such as the mass of adsorbent, the initial concentration of pollutant and the pH of the solution have an influence on the adsorption, these parameters allowing a better adsorption, the study showed that the degradation of methylene blue is better with the increase of the initial concentration of pollutant (20mg/L) with a mass of adsorbent of 0.025 mg and with a free pH.

In addition, the adsorption isotherm modelling shows that the adsorption isotherm of BM is well represented by the FREUNDLICH model, the kinetic study showed that the pseudo-first order type describes satisfactorily the experimental results obtained.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة تصنيع مادة ماصة "أكسيد الجرافين" وتطبيقها في التخلص من الميثيلين الأزرق عن طريق الامتزاز.

إن تحسين ظروف التشغيل مثل كتلة الممتزات والتركيز الأولي للملوثات ودرجة الحموضة في المحلول لها تأثير على الامتزاز ، وهذه المعلمات تسمح بامتصاص أفضل ، وأظهرت الدراسة أن تحلل الأزرق للميثيلين أفضل مع زيادة التركيز الأولي للمادة الملوثة (20 ملجم / لتر) بكتلة ممتصة تبلغ 0.025 مجم ودرجة حموضة حرة.

بالإضافة إلى ذلك ، فإن دراسة نمذجة الحرارة لامتصاص تظهر أن متساوي الحرارة لامتصاص BM يتم تمثيلها بشكل جيد من خلال نموذج FREUNDLICH ، وأظهرت الدراسة الحركية أن نوع الترتيب الأول يصف بطريقة مرضية النتائج التجريبية. التي تم الحصول عليها.