

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Dr. Moulay Tahar de Saida



Faculté des Sciences

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme en master

Options : Chimie inorganique et environnement

Thème :

**Adsorption d'un polluant toxique (Bleu brillant R250) par
des substances naturelles (les cônes et les grains du pin
d'Alep) de la Wilaya de Saïda.**

Présentées par :

Baouche Halima

Belkhadem Chiaa

Soutenu le 15/07/2019 devant le jury composé de :

M^{me} Mostefai Asmâa	Professeur	U. Saida	Présidente
M^{me} Ramdani Amina	M.C.A	U. Saida	Examinatrice
M^{me} Zaoui Fatiha	M.C.B	U. Saida	Examinatrice
M^{me} Miloudi Safia	M.A.A	U. Saida	Encadreur

Année universitaire : 2018-2019

Dédicace

Je dédie cet aimable travail :

***A mes très chers parents, sources de tendresse, de force
de courage et de réussite dans la vie et dans les études.***

A mes sœurs et ma nièce

A mes frères

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

A tous mes professeurs

A toute la promotion de chimie inorganique et environnement

***A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à La réalisation
de ce travail.***

A tous ceux qui me sont chers.

Halima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents,

symboles de courage

et de volonté et de réussir, dans ma vie

A mes sœurs

A mes frères

A mon mari

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

A tous mes professeurs

A toute la promotion de chimie inorganique et environnement

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à La réalisation

de ce travail.

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de cette mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire de chimie inorganique et environnement, Faculté des Sciences, université Dr Moulay Taher Saida.

Tout d'abord, nous remercions ALLAH tout puissant de nous avoir donné le courage la force, la volonté et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Nos plus vifs remerciements à notre encadreur Mme Miloudi Safia pour nous avoir guidés durant ce travail. Pour son aide inestimable, sa compétence, sa gentillesse, Ses conseils, qu'ils nous ont permis d'accomplir ce travail jusqu'à son terme.

Nous remercions aussi très sincèrement les membres de jury. La présidente M^{me} Mostefai Asmâa ; ainsi que les examinatrices M^{me} Ramdani .Amina et M^{me} Zaoui Fatiha d'avoir accepté de juger et examiner ce travail.

Nous remercions très chaleureusement «Mr Kadeche Abdelkader» pour son aide, sa gentillesse, ses conseils, et ses efforts. Vraiment nous n'oublierons jamais son soutien pour nous.

Un grand merci à tous nos collègues de la 2^{ém} année master chimie inorganique et environnement qui nous ont accompagnés le long de ces cinq années avec une joie et une bonne humeur dans toutes les années universitaires.

A tous nos enseignants durant notre parcours scolaire et universitaire.

Merci à tous

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction

Revue bibliographique

I. Aperçu sur l'eau.....	01
II. Pollution de l'eau.....	01
II.1 Définition de la pollution de l'eau	01
II.2 Sources des pollutions des eaux.....	01
II.2.1 Source ponctuelles.....	02
II.2.2 Source non ponctuelles.....	02
II.3 Types de pollution des eaux.....	03
II.3.1 Pollution physique.....	03
II.3.2 Pollution microbiologique.....	03
II.3.3 Pollution chimique	03
<i>III Les colorants</i>	06
III.1 Historique des colorants.....	06
III.2 Définition des colorants.....	06
III.3 Classification des colorants.....	07
III.3.1 Classification selon l'usage et la méthode d'application	07

III.3.2. Classification selon la structure chimique.....	09
➤ Bleu brillant R250.....	13
III.4 Utilisation des colorants.....	14
III.5 Toxicités des colorants.....	14
III.6 Traitement (décoloration) des eaux usées.....	14
IV L'adsorption	15
IV.1 Généralité.....	15
IV.2 Utilité de l'adsorption.....	16
IV.3 Classification des phénomènes d'adsorption.....	16
IV.3.1 Adsorption physique ou physisorption.....	16
IV.3.2 Adsorption chimique, ou chimisorption.....	16
IV.4 Chaleur d'adsorption.....	17
IV.4.1. Types de chaleurs d'adsorption.....	17
IV.5 Facteurs influençant l'adsorption.....	18
IV.5.1 Surface spécifique.....	18
IV.5.2 Caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbat.....	18
IV.5.3 Polarité de l'adsorbat.....	18
IV.5.4 pH.....	18
IV.5.5 Température.....	18
IV.5.6 Porosité de l'adsorbant.....	19

V.6 Adsorbants.....	19
IV.6.1 Types d'adsorbant.....	19
IV.6.1.1 Adsorbants physiques.....	19
IV.6.1.2 Adsorbants chimiques.....	19
IV.6.1.3 Les adsorbants composites.....	19
IV.7 Isotherme d'Adsorption.....	19
IV.7.1 Types d'isotherme d'adsorption.....	20
IV.7.2 Type des boucles d'hystérésis.....	22
IV.7.3 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	22
IV.8 La thermodynamique d'adsorption.....	24
V .Le pin d'Alep	26
V .1 Nomination et systématique du pin d'Alep.....	26
V.2 Répartition du pin d'Alep.....	26
V.2.1 Dans le monde.....	26
V.2.2 En Algérie.....	27
V.3 Description botanique de l'espèce.....	28
V.4 Composition chimique du pin d'Alep	30
V.5 Usage du pin d'Alep.....	31
VI. Méthodes d'analyse	32
VI.1 La spectrophotométrie UV visible.....	32

VI.1.1 Définition.....	32
VI.1.2 Domaine UV-visible de la spectrophotométrie.....	32
VI.1.3 Principe d'UV visible	33
VI.1.4 Loi de Beer Lambert.....	33
VI.2 la spectroscopie Infrarouge (IR).....	34
VI.2.1 Définition.....	34
VI.2.2 Domaine d'infrarouge.....	35
VI.2.3 Principe de la spectroscopie IR.....	35

Partie expérimentale

I. Réactifs et appareils utilisés :	37
A. Etude de la fixation de Bleu brillant R250 par les cônes du pin d'Alep :	38
I. Introduction	38
I.1 prélèvement et préparation de matériau (cônes du pin d'Alep).....	38
I.2 Test de solubilité des cônes du pin d'Alep	38
I.3 Détermination du temps nécessaire pour le séchage.....	39
II. Caractérisation par spectroscopie IR	40
II.1 Etude par spectroscopie infrarouge(IR) de la rétention de Bleu brillant par les cônes du pin d'Alep :	40
II.2 Etude de la fixation de bleu brillant par les cônes du pin d'Alep.....	41

III. Courbe de balayage et d'étalonnage de Bleu brillant R250.....	43
IV. Etude cinétique	44
IV.1 Effet de la vitesse d'agitation et du temps de contact.....	44
IV.1.1 Effet de la vitesse d'agitation	44
IV.1.2 Effet de temps de contact.....	45
IV.2. Effet de concentration	45
IV.3 Effet de masse du support.....	47
IV.4 Effet de pH	48
IV.5 Effet de température	49
V. Isothermes d'adsorption	50
V.1 Type d'isotherme.....	50
V.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	51
V.2.1 Modelé de FREUNDLICH	51
V.2.2 Modelé de LANGMUIR.....	51
VI. Etude thermodynamique	51
B. Etude de la fixation de Bleu brillant R250 Par les grains du pin d'Alep :.....	54

I. Caractérisation par spectroscopie IR	54
I.1 Analyse spectroscopie infrarouge(IR) de la rétention de Bb par les cônes du pin d'Alep.....	54
I.2 Etude de la fixation de bb par les grains du pin d'Alep	55
II. Etude cinétique	57
II.1 Effet de la vitesse d'agitation et du temps de contact.....	57
II.1.1 Effet de la vitesse d'agitation	57
II.1.2 Effet de temps de contact.....	58
II.2 Effet de concentration.....	58
II.3 Effet de masse d'adsorbant	59
II.4 Effet de pH	60
II.5 Effet de température	60
III. Isothermes d'adsorption	61
III.1 Type d'isotherme.....	61
III.2 Modélisation des isothermes d'adsorption	62
III.2.1 Modelé de FREUNDLICH.....	62
III.2.2 Modelé de LANGMUIR	63
IV. Etude thermodynamique	64

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abs : Absorbance.

b : Constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption.

Bb : Colorant de bleu brillant R250.

$C = C_M$: Concentration molaire du soluté (mol/l).

C_0 : Concentration du soluté initiale (mg/l).

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre(en mg/l).

I : Intensité lumineuse transmise.

I_0 : Intensité incidente.

IR : Infrarouge.

IRTF : Spectromètres à transformées de Fourier.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

k_d : Constante du coefficient de distribution.

K_F et n_F : Constantes de Freundlich.

L : Longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm).

MES : Matière En Suspension.

m : Masse d'adsorbant (g).

m_{cp} : Masse des cônes du pin d'Alep (g).

m_{gp} : Masse des grains du pin d'Alep (g).

pH : Potentiel d'hydrogène.

$q_e = x/m$: Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption (en mg/l).

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

R_L : Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre.

R^2 : Coefficient de corrélation.

R : Rendement (%).

SEO : Spectroscopie d'émission optique.

T : Transmittance.

t : Temps (min).

T : Température ($^{\circ}\text{C}$) ou ($^{\circ}\text{K}$).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume d' (L).

μm : Micromètre.

λ_{\max} : Longueur d'onde la plus absorbée (nm).

λ : Longueur d'onde (nm).

ξ_{\max} : Aptitude la plus importante à absorber les photons.

ξ : Coefficient d'adsorption ($\text{L mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

ΔH : Variation d'enthalpie (Joule/mole).

ΔS : Variation d'entropie (Joule/mole K).

ΔG : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole K).

Liste des tableaux

	Tableaux de revues bibliographiques	
Tableau I.1	Exemples des polluants retrouvés dans les trois grandes sources de pollution	2
Tableau II.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	7
Tableau II.2	Classification des colorants selon leur usage	8
Tableau II.3	Informations sur le colorant bleu brillant R250	13
Tableau III.1	comparaison de l'adsorption physique et chimique	17
	Tableaux de partie expérimentale	
Tableau I.1	Récapitulatif des réactifs utilisés	37
	Partie A	
Tableau I.1	test de solubilité des cônes du pin d'Alep par certains solvants polaires et apolaires	39
Tableau I.2	Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage en fonction du temps.	39
Tableau II.1	Bandes caractéristiques de matériau naturel (cônes du pin d'Alep) en IR	41
Tableau II.2	Bandes caractéristiques des cônes du pin d'Alep-Bb en IR	42
Tableau V.1	type d'isotherme	50
Tableau VI.1	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant Bb sur les cônes du pin d'Alep	53
	Partie B	
Tableau I.1	Bandes caractéristiques de la substance naturelle (grains du pin d'Alep) en IR	55
Tableau I.2	Bandes caractéristiques des grains du pin d'Alep –Bb en IR	56
Tableau III.1	type d'isotherme	62
Tableau IV.1	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Bb par les grains du pin d'Alep	64

LISTE DES FIGURES :

	Figures de revues bibliographiques	
Figure I.1	Colorant (E) -1,2- diphenyldiazene	9
Figure I.2	Colorant anthracene-9,10-dione	10
Figure I.3	Colorant 2,2'-biindolinylidene 3,3'-dione	10
Figure I.4	Colorant 9H-xanthene	11
Figure I.5	Phtalocyanine de cuivre	11
Figure I-6	Colorant 2-nitrophenol	12
Figure I-7	Colorant CI Basic vert	12
Figure I-8	Colorant de Bleu brillant R250	13
Figure II.1	Représentation du processus d'adsorption	15
Figure II.2	Classification des types d'isothermes	21
Figure II.3	Classification des boucles hystérésis selon L'IUPAC	22
Figure III.1	Aire de répartition du pin d'Alep dans le monde	27
Figure III.2	Aire de répartition du pin d'Alep en Algérie	28
Figure IV.1	Arbre du pin d'Alep	28
Figure IV.2	écorce du pin d'Alep	28
Figure IV.3	Tronc du pin d'Alep	29
Figure IV.4	Aiguilles du pin d'Alep	29
Figure IV.5	Cônes du pin d'Alep	29
Figure IV.6	Rameaux du pin d'Alep	29
Figure IV.7	Grains du pin d'Alep	30
Figure IV.8	Bois du pin d'Alep	30
Figure IV.9	Résine du pin d'Alep	30
	Figures des méthodes d'analyse	
Figure VI.1	Spectre électromagnétique	32
Figure VI.2	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	33
Figure VI.3	Principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau	36
	Figures de partie expérimentale	
	Partie A	
Figure I.1	Evolution de la masse des cônes du pin d'Alep en fonction du temps	40
Figure II.1	Spectre IR de la résine naturelle (cônes du pin d'Alep)	41

Figure II.2	Spectre IR des cônes du pin d'Alep –Bb	42
Figure III.1	Courbe de balayage de Bleu brillat R250	43
Figure III.2	Courbe d'etalonnage de Bleu brillat R250	44
Figure IV.1	Effet de vitesse d'agitation de Bb par les cônes du pin	45
Figure IV.2	Effet de temps par agitation moyenne de fixation de Bb sur les cônes du pin d'Alep	46
Figure IV.3	Effet de concentration de bleu brillant par les cônes du pin d'Alep	47
Figure IV.4	Effet de la quantité des cônes du pin d'Alep sur le colorant Bb	48
Figure IV.5	Effet de pH de Bb par les cônes du pin d'Alep	49
Figure IV.6	Effet de température de Bb par les cônes du pin d'Alep	49
Figure V.1	Isotherme d'adsorption de Bb par les cônes du pin d'Alep	50
Figure V.2	Isotherme de freundlich appliquée à l'adsorption de Bb sur les cônes du pin d'Alep	51
Figure V.3	Isotherme de langmuir appliquée à l'adsorption de Bb sur les cônes du pin d'Alep	52
Figure VI.1	Courbe de van't Hoff de Bb adsorbé par les cônes du pin d'Alep	52
Partie B		
Figure I.1	Spectre IR de la substance naturelle (grains du pin d'Alep)	54
Figure I.2	Spectre IR de grains du pin d'Alep –Bb	55
Figure II.1	Effet de temps et d'agitation de Bb par les grains du pin d'Alep	57
Figure II.2	Effet de temps par agitation moyenne de bleu Bb par les grains du pin d'Alep	58
Figure II.3	Effet de concentration de Bb par les grains du pin d'Alep	54
Figure II.4	Effet de masse des grains du pin d'Alep sur le Bb	59
Figure II.5	Effet de pH de Bb par les grains du pin d'Alep	59
Figure II.6	Effet de la température de Bb par les grains du pin d'Alep	61
Figure III.1	Isotherme d'adsorption de bleu brillant R250 par les grains du pin d'Alep	62
Figure III.2	Isotherme de freundlich appliquée à l'adsorption de bleu brillant R250 sur les grains du pin d'Alep	63
Figure III.3	Isotherme de langmuir appliquée à l'adsorption de bleu brillant R250 sur les grains du pin d'Alep	63
Figure IV.1	Courbe de van't Hoff de Bb adsorbé par les grains du pin d'Alep	64

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières¹.

L'industrie textile utilise environs 10 000 types des colorants, la majorité est constituée de substances toxiques qui présentent un danger autant pour l'homme que sur la vie aquatique. Un pourcentage (15 %) de ces colorants utilisés est retrouvé dans les rejets liquides à destination des ruisseaux, rivières, fleuves et mers. Ces eaux doivent donc être traitées avant leur décharge finale, pour des raisons environnementales et légales².

Ceci implique la nécessité de protéger l'eau, il faut traiter que ce soit pour produire une eau propre à la consommation ou à des usages industriels ou pour limité les rejets (polluants) dans le milieu naturel.

Les eaux contenant les teintures peuvent être traités par des méthodes physiques (coagulation, floculation, sédimentation, adsorption, filtration, osmose inverse, ultrafiltration et nanofiltration) ou chimique (réduction, oxydation, méthodes complexométriques, échange d'ions et neutralisation) ou traitement biologique par la biodégradation (aérobie et anaérobie traitement)³.

Parmi ces procédés nous choisissons l'adsorption sur des solides poreux car c'est une techniques plus répandues et relativement utilisés et facile à mettre en œuvre et peu coûteuse ; afin de limiter la contamination des eaux par les colorants dans notre recherche nous avons choisi le colorant de bleu brillants R250 qui appartient aux colorants triphénylméthanes en raison de sa grande toxicité et son large utilisation dans l'industrie. Pour cela nous avons suggérés d'utiliser comme

¹Guesmia Cherifa Yasmine.Etude de la cinetique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant a base de grains de citrouille.Master en Génie de l'Environnement 2017

²Grabsi Mohammed, ZABAT Nacéra .Elimination d'un colorant acide en milieu aqueux par un procédé d'oxydation chimique catalysée par un polyoxometallate de type dawson. ICEMAEP Constantine, Algeria 2016.

³A Rnold R. L Ang ; Dyes and pigments new research, Ed Nova Science Publishers 2009 180p.

Introduction générale

adsorbant naturels disponible dans notre Wilaya (Saïda) les cônes et les graines du pin d'Alep vu de sa grande capacité et sa constitution chimique d'adsorption des matériaux organiques et aussi son abondance dans notre pays.

Cette étude est composée de trois parties principales (partie de revues bibliographiques et partie de méthodes d'analyse et méthode expérimentale.

- La première partie comporte une synthèse bibliographique qui se résume en : Un aperçu sur l'eau ; la pollution des eaux ; les Colorants ; le phénomène d'adsorption et une généralité sur le pin d'Alep.

- La deuxième partie contient : méthodes d'analyse (UV-Visible et Infrarouge)
- La troisième partie décrit la partie expérimentale (Etude cinétique ; étude thermodynamique et discussion des résultats).

Enfin une conclusion générale à la fin de ce manuscrit.

REVUES
BIBLIOGRAPHIQUES

I. Aperçue sur l'eau :

L'eau est un élément essentiel dans la vie et l'activité humaine ; Il est composé de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, d'où le terme chimique bien connu d'eau: H_2O . La composition chimique de l'eau lui confère des caractéristiques spécifiques, telles que sa densité et sa capacité à dissoudre des substances [1].

Elle participe activement à de nombreuses réactions biologiques ; l'eau agit autant que vecteur de nutriments dans le corps des organismes vivants et il sert de régulateur de température. On peut trouver de l'eau dans la nature à l'état relativement pur dans diverses régions du monde. Sous forme : vapeur, liquide et solide. Cependant, dans l'état actuel de l'industrialisation mondiale, il est devenu de plus en plus difficile de trouver de l'eau à l'état pur.

Les substances anthropiques et/ou chimiques naturelles entrent en contact avec l'eau dans ses phases vapeur ou liquide, et en raison du potentiel de dissolution de ces substances, l'eau perd sa pureté ; parfois elle devient polluée [2].

II. Pollution de l'eau :

II.1 Définition de la pollution de l'eau :

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer) [3].

II.2 Sources des pollutions des eaux :

Les sources de pollution de l'eau peuvent être regroupées dans sources ponctuelles et non ponctuelles.

II.2.1 sources ponctuelles : sont des rejets d'eaux usées industriels et municipaux, des fosses septiques, les charges et les déversements de déchets dangereux.

II.2.2 sources non ponctuelles : La pollution inclut les eaux de ruissellement provenant des exploitations agricoles, retombées atmosphériques et ruissellement urbain, les décharges et les activités de loisirs.

D'autres classifications moins courantes des sources de pollution ont également été identifiées, comme pollution mobile qui est principalement associée à le milieu marin, et en particulier est associé avec de telles sources liées aux bateaux, eaux de ballast et accidents maritime. Les rejets par temps humide se réfèrent aux rejets qui résultent des événements de précipitations, tels que les précipitations et la fonte des neiges. Les rejets par temps pluvieux comprennent les eaux de ruissellement, trop-pleins d'égouts unitaires, et temps pluvieux trop-plein d'égout sanitaire. Tsunami.les polluants tels que les huiles et les graisses, les nutriments, les métaux, les bactéries et autres substances toxiques qui voyagent à travers les terres [4].

Tableau I.1 : Exemples de polluants retrouvés dans les trois grandes sources de pollution (Source, IFEN, 2006 ; chaque pourcentage indique la proportion de points de contrôle en France présentant une concentration élevée du polluant concerné) [5].

Rejet	Exemples de polluants
Domestique	<ul style="list-style-type: none">• Phosphore 30%• Matières organiques 40%• Hydrocarbures aromatique polycyclique 93%
Industriel	<ul style="list-style-type: none">• Métaux 30%• Pyralène 40%• Hydrocarbures aromatiques polycycliques 93%• Micropolluants organique 4%
Agricole	<ul style="list-style-type: none">• Nitrates 50%• Phosphore 30%• Pesticides 36%

II.3 Types de pollution des eaux :

II.3.1 Pollution physique : Contient les types suivants :

- ***Pollution mécanique:***

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension MES [6].

- ***Pollution thermique :***

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries.); ont une température de l'ordre de (70 à 80°C.) Elle diminue jusqu'à (40 à 45°C) lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène [7].

- ***Pollution radiochimique :***

La pollution radiochimique est provenue des différentes opérations du cycle du combustible : extraction et traitement du minerai, fonctionnement des réacteurs, transport et traitement des combustibles usée ainsi que du conditionnement et traitement des déchets, causant la contamination de l'eau et donc les végétaux et les animaux sont contaminés et enfin l'homme [8] et provoquer des maux génétiques ou un cancer [9].

II.3.2 Pollution microbiologique :

Les micro-organismes sont généralement présents dans les eaux de surface, mais ils sont généralement absents dans la plupart des eaux souterraines en raison de l'action de filtrage de l'aquifère. Une grande variété des microorganismes peut être trouvée dans les eaux de surface, notamment des virus, des bactéries, des champignons, protozoaires et nématodes [10].

II.3.3 Pollution chimique :

Il se divise en deux types : pollution minérale et pollution organique.

a) Pollution minérale :

Les polluants minéral sont : les métaux lourds et éléments nutritifs (l'azote et le phosphore) et les composés sulfureux .La dissolution de ces métaux peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques si leurs concentrations deviennent trop élevées [1] on trouve :

- *Éléments nutritifs :*

Le groupe de nutriments est constitué de substances à potentiel biologique et réactif. Azote, N et phosphore, P. Ces nutriments sont des paramètres clés pour l'évaluation D'eutrophisation. Bien qu'un certain nombre d'espèces de nutriment existent montrent des impacts différents, seules les concentrations totales sont systématiquement mesurées au cas où de drainage urbain [11].

- *Métaux lourds :*

Les métaux lourds les plus importants de la pollution des eaux sont le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium, le mercure, nickel et chrome. L'aluminium peut être important dans les eaux acides. Certains de ces métaux (ex. cuivre, zinc) sont des oligo-éléments essentiels à la vie. Mais deviennent toxiques à des concentrations plus élevées.

D'autres métaux, comme le plomb et le cadmium, n'ont aucune fonction biologique connue, les composés métalliques sont largement utilisés dans d'autres industries : comme pigments dans la fabrication de peintures et de teintures ; dans la fabrication de cuir, de caoutchouc, textiles et papier [12].

- *Acides :*

La pollution acide n'est pas fréquente sauf vraiment dans le cas de pollution graves. Elle résulte soit du lessivage de minerais de composés sulfureux qui sont transformés au contact de l'air et sous l'action de bactéries en H_2SO_4 , soit des pluies Acide liées aux émanations de CO_2 , NO_2 et SO_2 des industries ou des véhicules motorisés, soit encore d'éruptions volcaniques [8].

b) Pollution organique :

Les principales sources de pollution organique sont les eaux usées et les déchets domestiques ; l'agriculture (en particulier le ruissellement des déchets animaux

et de l'ensilage mal stockés) ; diverses formes de transformation et de fabrication d'aliments ; et de nombreuses industries impliquant le traitement de matières naturelles telles que le textile et la fabrication du papier et les colorants.

Les conséquences les plus importantes de la pollution organique peuvent être attribuées à son effet sur la concentration d'oxygène dissous dans l'eau et les sédiments [12].

Les polluants organiques sont (par exemple, les hydrocarbures chlorés, les colorants synthétiques, les détergents, pesticides, etc.) [13].

- ***Pesticides :***

Sont des composées chimiques organiques permettent de contrôler le développement d'animaux ou des plantes considérés par l'homme.

La pollution d'un pesticide dépend de deux facteurs : Son efficacité dans l'élimination des espèces indésirables et sa persistance dans le temps, c'est-à-dire sa résistance à la dégradation [8].

- ***Hydrocarbures :***

La pollution par les hydrocarbures est généralement perçue comme un problème associé principalement avec le milieu marin.

Les sources de pollution par les hydrocarbures sont : Les habituels, rejets illégaux, négligents ou accidentels, défaillances d'usines, etc. [12].

- ***Détergents :***

Les détergents synthétiques sont responsables de problème de la pollution des eaux. Les détergents alkylbenzène sulfonates ont rapidement remplacé le savon comme agent de nettoyage domestique et industriel, ils n'ont pas provoqué la précipitation de sels de calcium dans les zones alimentées en eau dur, posant des problèmes de toxicité pour le biote, et de moussage dans les cours d'eau et les ouvrages de traitement [12].

- ***Colorants :***

La couleur de l'eau, polluée par des colorants organiques, réduit, lorsque le clivage de la double liaison carbone-carbone, la double liaison azote-azote et les liaisons hétérocycliques et aromatiques anneaux se produit [14].

III. Les colorants

III.1 Historique des colorants :

Le premier colorant synthétique, Mauvéine a été découvert par Perkin en 1856. Les premiers colorants de l'industrie ont vu la découverte des principaux chromogènes du colorant. En effet, à une ou deux exceptions notables, tous les types de colorants utilisés aujourd'hui ont été découverts au XIX^e siècle

L'introduction des fibres synthétiques nylon, polyester et poly acrylonitrile au cours de la période 1930-1950 a constitué le prochain défi détaillé. La découverte des colorants réactifs en 1954 et leur lancement commercial en 1956 ont marqué une avancée majeure dans la teinture du coton; des recherches intensives sur les colorants réactifs ont suivi au cours des deux prochaines décennies et se poursuivent en effet encore de nos jours. L'importance et la croissance de l'industrie des colorants ont été inextricablement liées à celles de l'industrie textile. La production textile mondiale a régulièrement augmenté pour atteindre environ 35×10^6 t en 1990 [15].

III.2 Définition des colorants :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [16].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau II.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [17].

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [18].

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alcoxyl (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodure (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy(-N=N ou -N-N-) <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ </div>	

III.3 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou selon leur utilisation ou leur méthode d'application cationique [15].

III.3.1 Classification selon l'usage et la méthode d'application :

La classification par usage ou application est le système principal adopté par l'Indice de couleur. Comme les fibres textiles les plus importantes sont le coton et le polyester, les types de colorants les plus importants sont ceux utilisés pour la teinture de ces deux fibres, notamment les mélanges polyester-coton, Le nylon, le poly acrylonitrile et l'acétate de cellulose sont d'autres fibres textiles décrit par le tableau II.2 [15].

Tableau II.2 : Classification des colorants selon leur usage [15].

classification	Principale substance	Méthode d'application	Structure chimique
Acides	Nylon, la laine, la soie, le papier, encres et cuir	Le passage du neutre ou acide usuellement	azo (est compris les périmalisé), anthraquinone, triphénylméthane, azine, xanthène, nitro et nitroso
Les omposés azoïque et compositions	coton, rayon, acétate de cellulose et polyester	fibre imprégnée avec un composé et traité avec une solution stabilisant les sels diazonium	Azo
Basic	papier, polyacrylonitrile, nylon modifié, polyester et encres	appliqué dans bain de teinture acide	cyanine, hémicyanine, diazahémicyanine, diphenylméthane, triarylméthane, azoïque, azine, xanthène, acridine, oxazine et vanthraquinone
Direct	coton, rayonne, papier, cuir et nylon	appliquée de neutre ou légèrement Bains alcalins des additifs électrolytes conventionnel	azoïque, phtalocyanine, stilbène et Oxazine
Dispersé	polyester, polyamide, acétate, acrylique et les plastiques	fines dispersions aqueuse souvent appliqué par haute température /pression ou température inférieure méthodes de transporteur; teinture peut être rembourré sur un chiffon et cuit ou thermofixé	azo, anthraquinone, styryle, nitro, et benzodifuranon
Fluorescents naphtalimides azurants	savons et détergents, toutes les fibres, huiles, peintures, et plastiques aliments, drogue et cosmétique	de solution, dispersion ou suspension dans une masse	stilbène, pyrazoles, coumarine et naphthalimides
aliments, drogue et cosmétique	aliments, drogue, et cosmétique	azoïque, anthraquinone, caroténoïde et triarylméthane	
Mordant	La laine, cuir et aluminium anodisé	appliqué conjointement avec Cr sels	azo et anthraquinone
oxydation basique cheveux, fourrure et coton	cheveux, fourrure et coton	amines et phénols aromatiques oxydé sur le substrat	aniline noire et indéterminée des structures
Réactive	coton, laine, soie nylon	le site réactif sur le colorant réagit avec groupe fonctionnel sur la fibre à lier teindre de manière covalente sous influence de chaleur et de pH(alcalin)	azo, anthraquinone, phtalocyanine, formazan, oxazine et basique
solvant	plastiques, essence, vernis, laques, taches, encres, graisses, huiles, et cires dissolution dans le substrat	Dissolution dans le substrat	azoïque, triphénylméthane, anthraquinone et phtalocyanine
Soufre	coton et rayonne	substrat aromatique en cuve sulfure de sodium et réoxydé insoluble contenant du soufre produits sur fibre	structures indéterminées
Cuve	coton, rayonne et laine	colorants insolubles dans l'eau solubilisé par réduction avec sodium hydrogéné sulfite, puis épuisé sur fibre et réoxydé	anthraquinone (y compris quinones polycycliques) et indigoids

III.3.2 Classification selon la structure chimique :

- *Colorants azoïques :*

Contiennent comme caractéristique structurelle commune la liaison azoïque (—N — —N—) qui est attachée de part et d'autre à deux atomes de carbone sp^2 . Habituellement, bien que de manière non exclusive, le groupe azo lie deux systèmes cycliques aromatiques. La majorité des colorants azoïques d'importance commerciale contiennent un groupe azoïque unique et sont donc appelés colorants monoazoïques ou pigments, mais nombreux sont ceux qui en contiennent deux (disazo), trois (trisazo) ou plusieurs de ces groupes [19].

Exemple :

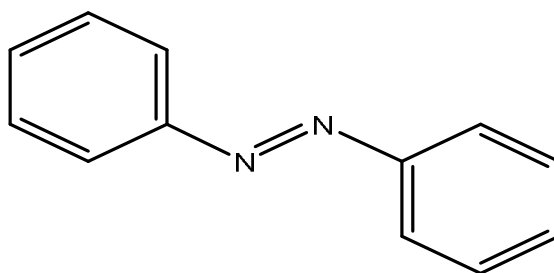


Figure I.1 : (E) -1,2- diphenyldiazene

- *Colorants Anthraquinones :*

Les colorants anthraquinoniques représentent le plus grand groupe de colorants quinoniques. Ils peuvent être extraits d'un grand nombre de plantes [20].

Les colorants anthraquinoniques sont à base de 9,10-anthraquinone essentiellement incolore. Pour produire des colorants utiles sur le plan commercial, des groupes fortement donneurs d'électrons tels que amino ou hydroxy [15].

Exemple :

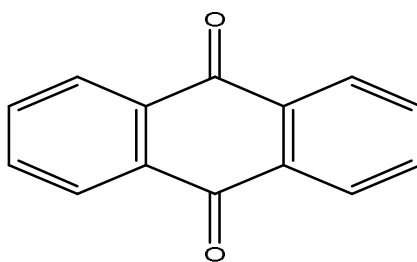


Figure I.2 : anthracene-9,10-dione

- **Colorants indigoïdes :**

L'indigo ou l'indigotine est l'un des plus anciens colorants naturels utilisés par l'homme. C'était connu des peuples d'Asie depuis plus de 4000 ans.

L'indigotine ($C_{16}H_{10}O_2N_2$; mp 390–392°C), principal colorant bleu, également appelé indigo, est extraite des feuilles de Bengale ou de Java Indigo, L'indigotine se présente sous la forme d'un glucoside incolore soluble, l'Indican($C_{14}H_{17}O_6N$; PF 180 ° C) qui s'hydrolyse en glucose et indoxyle (C_8H_7ON ; mp 85°C) [21].

Exemple :

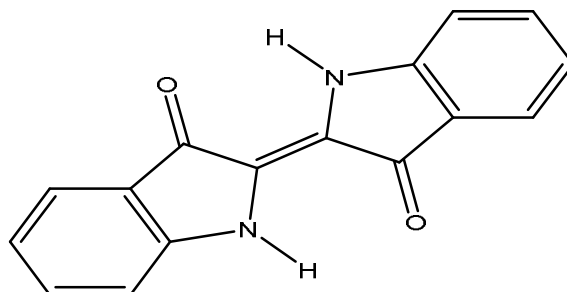


Figure I.3:[2, 2'-biindolinylidene]-3,3'-dione

- **Colorants xanthènes :**

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.[22].

Exemple :

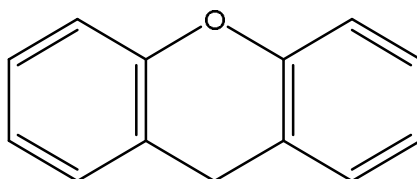


Figure I.4 : 9H-xanthene

- *Colorants phtalocyanine :*

Contiennent des systèmes à électrons p conjugués macrocycliques et des ions métalliques dans le vide central. Ces structures de phtalocyanine ressemblent beaucoup aux porphyrines, l'un des composés les plus importants en biochimie. En conséquence, on peut s'attendre à ce que les composés de phtalocyanine facilitent des processus de catalyse et multiélectron intéressants. Presque tous les ions métalliques et semi-métalliques peuvent être incorporés dans le vide central de la molécule de phtalocyanine et les caractéristiques de ces composés de phtalocyanine peuvent être modifiées par les ions métalliques [23].

Exemple :

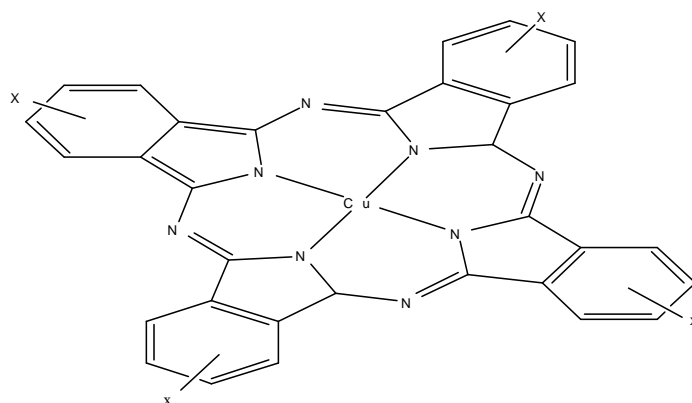


Figure I.5 : phtalocyanine de cuivre

- *Colorants Nitro et Nitroso :*

Ces colorants ont maintenant une importance commerciale mineure mais présentent un intérêt pour leurs petites structures moléculaires. Les premiers colorants nitrés étaient des colorants acides utilisés pour la teinture des fibres animales naturelles telles que la laine et la soie. Ces colorants ont un ou plusieurs groupes nitro ou nitroso conjugués à un groupe d'électrodonneur via un système aromatique. Les composés hydroxylés nitroso sont formés par l'action de l'acide nitreux sur les phénols et les naphthols [24].

Exemple :

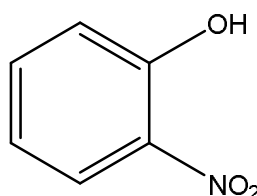


Figure I.6 : 2-nitrophenol

- *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 [25].

Exemple :

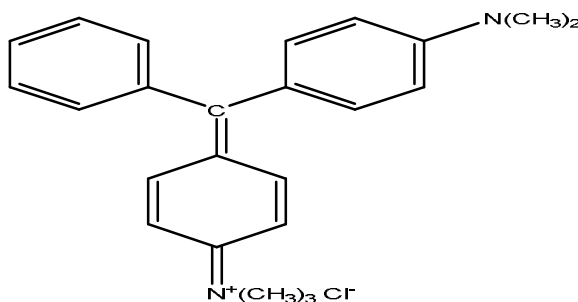


Figure I.7: Colorant CI Basic vert

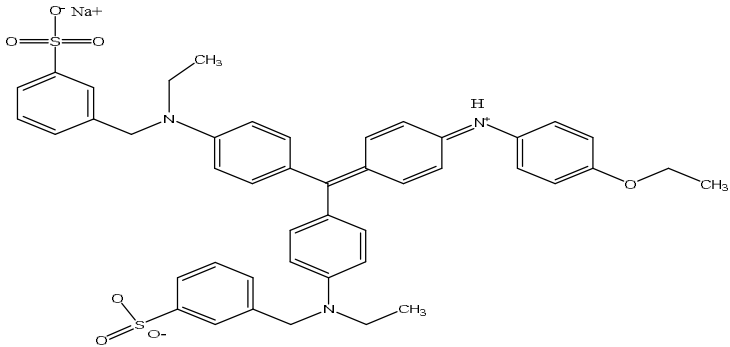
Or dans notre travail nous avons utilisé le colorant de bleu brillant R250 qui appartient à cette classification

➤ **Bleu brillant R250:**

Le suffixe « R » au nom de Brillant Coomassie Blue R-250 est une abréviation de rouge, à-dire « rouge », parce que la couleur bleue du colorant a une légère teinte rougeâtre [26].

Le bleu brillant Coomassie R-250 est largement utilisé comme colorant dans les industries du textile et de la laine. Les effluents de ces industries possèdent des quantités résiduelles de ce colorant. Les effluents doivent être traités pour éliminer ce colorant avant d'être rejeter les effluents dans les eaux. Sinon, le colorant étant de nature non dégradable, il s'accumule dans les plans d'eau et devient un polluant potentiel car il est de nature toxique. Il est rapporté dans la littérature que La consommation d'eau contenant ce colorant provoque de graves problèmes oculaires, est toxique pour les organismes aquatiques et provoque une irritation des yeux. les muqueuses et les voies respiratoires supérieures des organismes vivants En outre, il est susceptible de causer problèmes d'inhalation, de peau et d'ingestion [27].

Tableau II.3 : Informations sur le colorant bleu brillant R250 [28].

Formule brute	$C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$
Masse molaire	825.99 g/mol
Structure chimique	 <p>Figure I.8: colorant bleu brillant R250</p>

III.4 Utilisation des colorants :

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés :

- teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres.
- teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines et les vernis nitro-cellulosiques.
- Préparation des rubans de machine à écrire
- Préparation des denrées alimentaire.
- Préparation des papiers carbone.
- Colorants pour les emplois médicaux.
- teinture du papier [29].

III.5 Toxicités des colorants :

Les eaux usées provenant de la teinture des textiles sont un énorme polluant dans le monde entier. Certains colorants ne se dégradent jamais dans l'eau. D'autres qui se dégradent produisent des substances nocives lorsqu'ils se décomposent. Les additifs utilisés au cours du processus de teinture comprennent des substances nocives telles que les alcalins et les acides, elles peuvent causer la mortalité, des effets mutagéniques et cancérogènes. Les eaux usées provenant de la teinture des textiles affectent également la vie des plantes dans l'eau, car de nombreux colorants contiennent des substances qui diminuent la photosynthèse, le processus par lequel les plantes obtiennent des nutriments [30].

III.6 Traitement (décoloration) des eaux :

Les eaux contenant les teintures peuvent être traitées de deux manières: par des méthodes chimiques ou physiques pour l'élimination des teintures, ce qui correspond au processus appelé décoloration et par la biodégradation (aérobie et anaérobie traitement).

Les méthodes physiques comprennent différentes méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation, adsorption, filtration, osmose inverse, ultrafiltration et nanofiltration).

Les traitements biologiques diffèrent selon la présence ou l'absence d'oxygène aux traitements aérobies et anaérobies. Depuis les traitements biologiques simulent processus de dégradation qui se produisent dans l'environnement, on l'appelle aussi biodégradation.

Les méthodes de traitement chimique sont celles dans lesquelles l'élimination ou la conversion des colorants et d'autres contaminants est provoquée par l'addition des produits chimiques ou par des réactions chimiques (réduction, oxydation, méthodes complexométriques, échange d'ions et neutralisation) [14].

IV L'adsorption :

IV.1 Généralité:

Le concept d'adsorption a été introduit par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation du nombre de molécules de gaz sur des surfaces solides, un phénomène observé auparavant par Fontana et Scheele en 1777 [31].

L'adsorption est une opération unitaire qui implique le contact d'une phase solide avec une phase fluide (liquide ou gazeuse) (Ruthven 1984) [32].

Elle est causée par les forces réagissant entre les molécules solides et les molécules de gaz. Ces forces sont divisées en deux types principaux - physique et chimique, elles provoquent respectivement l'adsorption physique (ou de van der Waals) et la chimisorption. La substance adsorbée par le solide est appelée adsorbat et la substance gazeuse capable d'adsorption est appelée adsorbant [33].

La figure ci-dessous représente le processus d'adsorption

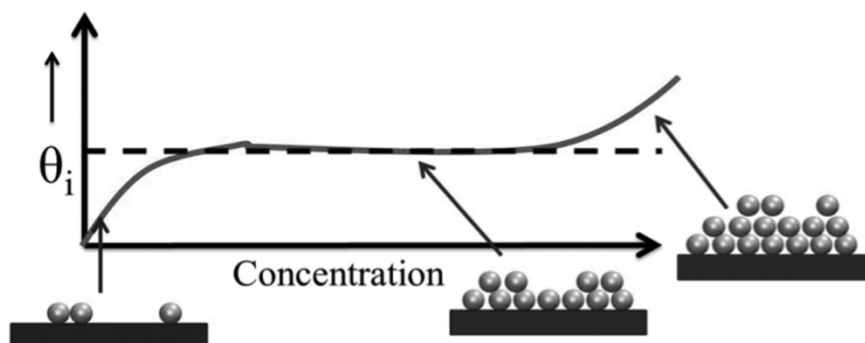


Figure II.1 Représentation du processus d'adsorption, où le symbole (θ_i) est la fraction des sites de surface occupés [34].

IV.2 Utilité de l'adsorption :

Elle est utilisée à plusieurs fins dans l'académie et l'industrie. En particulier, l'adsorption en phase liquide est utilisée pour :

- Eliminer composés récalcitrants d'effluents (colorants, métaux lourds, phénols, produits pharmaceutiques, etc.).
- Permettant de récupérer les métaux précieux des lixiviats (or, argent, cobalt et autres).
- Purifier les produits au cours de la transformation industrielle (carburants, jus, liqueurs, et autres).
- Traitement et la purification des eaux usées, des eaux souterraines et des effluents industriels [32].

IV.3 Classification des phénomènes d'adsorption :

IV.3.1 Adsorption physique ou physisorption :

L'adsorption physique est formée par les forces de van der Waals entre les molécules de l'adsorbant et l'adsorbat [35]. Il permet de mesurer la surface spécifique de solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution [36].

IV.3.2 Adsorption chimique, ou chimisorption :

Dans l'adsorption chimique, ou chimisorption, l'adsorbat subit une interaction chimique avec l'adsorbant. La chimisorption implique un transfert d'électrons entre des sites des surfaces spécifiques et des molécules solubles, une liaison chimique se formant. L'adsorption chimique est caractérisée par une énergie d'adsorption élevée (dizaines de kcal/mol) [37].

Tableau III.1 .comparaison de l'adsorption physique et chimique [37].

	Physisorption	Chimisorption
Couverture Nature de l'adsorption	Mono ou multicouche non dissociatif et réversible	Monocouche souvent dissociative, peut être irréversible
Spécifié de l'intervalle de température des sites d'adsorption	No spécifique Près ou en dessous du point de condensation du gaz	Très spécifique illimité
Dépendance de l'adsorption en fonction de la température (avec une augmentation de T)	Diminuée	Augmente
Enthalpie d'adsorption	4-50 KJ mole ⁻¹	40-800 KJ mole ⁻¹
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très variable, souvent lente
Désorption	Facile par la réduction de pression ou une augmentation de température	Difficile-une température est requise pour rompre les liens
Adsorption d'espèce	Adsorbat inchangé	L'adsorbat peut être changer

IV.4 Chaleur d'adsorption :

C'est une fonction thermodynamique importante qui peut être utilisée pour caractériser la surface d'un solide [38].

Les chaleurs d'adsorption sont des caractéristiques importantes de l'adsorption car elles donnent des informations sur les forces motrices de l'adsorption. Plusieurs chaleurs, énergies, enthalpies,.... [39].

IV.4.1 Types de chaleurs d'adsorption :

On distingue deux types de chaleurs d'adsorption : la chaleur totale ou intégrale et la chaleur différentielle

- La chaleur totale d'adsorption est celle qui est développée par l'adsorption d'une quantité de gaz ou de vapeur.

- La chaleur différentielle d'adsorption est la quantité de chaleur libérée ou adsorbée par l'adsorption à température constante d'une mole de gaz ou de vapeur par une quantité d'adsorbant ayant déjà fixé une quantité donnée d'adsorbat. [36]

IV.5 Facteurs influençant l'adsorption :

IV.5.1 Surface spécifique :

Elle est définie sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [40].

IV.5.2 Caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbat :

En général, l'adsorbabilité d'un composé augmente avec le poids moléculaire et le nombre de groupes fonctionnels tels que les doubles liaisons ou les halogènes. Les molécules plus grosses sont mieux adsorbées sur le charbon actif que les molécules plus petites. Le degré de solubilité du soluté est également une préoccupation majeure pour l'adsorption [37].

IV.5.3 Polarité de l'adsorbat :

Est un autre facteur important. Un soluté polaire est adsorbé de préférence par un adsorbant polaire, tandis qu'un soluté non polaire est plus facilement adsorbé par un adsorbant non polaire [37].

IV.5.4 Potentiel de l'Hydrogène :

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 [41].

IV.5.5 Température :

L'adsorption physique est généralement exothermique ; d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption est endothermique [42].

IV.5.6 Porosité de l'adsorbant :

La performance d'adsorption dépend de l'état de l'accessibilité de la surface interne. Une propriété très importante et décisive des matériaux adsorbants est la structure des pores. Le nombre total des pores, leur forme et leur taille déterminent la capacité d'adsorption et même le taux d'adsorption [37].

IV.6 Adsorbants :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g [43].

IV.6.1 Types d'adsorbant :

IV.6.1.1 Adsorbants physiques :

Les adsorbants physiques sont le charbon actif, la fibre de charbon actif, le gel de silice et la zéolite. De plus, de nouveaux matériaux sont apparus ces dernières années pour être utilisés dans les applications de chauffage et de refroidissement par adsorption [35].

IV.6.1.2 Adsorbants chimiques :

Les adsorbants chimiques comprennent principalement les chlorures de métaux, les hydrures de métaux et les oxydes de métaux et hydrates de sel [35].

IV.6.1.3 Les adsorbants composites :

Les adsorbants composites fabriqués par des milieux poreux et des sorbants chimiques sont généralement une combinaison de chlorures de métaux et de matériaux poreux ou d'adsorbants physiques, tels que graphite, charbon actif, fibre de charbon actif, gel de silice et zéolite [35].

IV.7 Isotherme d'Adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la relation entre les teneurs en phase solide et en phase liquide d'un métal, ou d'une molécule organique. Cette relation est établie dans des conditions précises, notamment de pH, de température (origine du mot isotherme) et de composition de la solution [44].

Les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour : détermination de la surface spécifique et la distribution de la taille des pores [33] .

IV.7.1 Types d'isotherme d'adsorption :

La classification des isothermes d'adsorption liquide-solide décrit un système (Giles et al. 1960) et suggère comment leur forme peut être utilisée pour diagnostiquer le mécanisme d'adsorption, afin d'obtenir des informations sur la nature physique de l'adsorbat et de sa surface, ainsi que sur mesurer la surface spécifique de l'adsorbant. Dans cette classification, les courbes d'équilibre sont identifiées selon la pente initiale en quatre classes principales, et des sous-groupes sont décrits pour chaque classe, basée sur les formes des parties supérieures et les changements de pente. Les classes principales sont :

- Les courbes en S ou l'isotherme à orientation verticale « sigmoïdale »
- Les courbes en L ou isothermes normaux ou de «Langmuir»
- Courbes H ou isothermes de haute affinité
- Courbes C ou isotherme de partition constante [32].
- **Type S** : présente une pente inclinée de la courbe suivie d'une orientation verticale. Initialement, lorsque la concentration en adsorbat augmente, l'adsorbat a une chance de trouver un site disponible pour qu'il puisse occuper, en raison de la compétition entre les molécules de soluté. Ainsi, la capacité d'adsorption est «limitée», atteignant un plateau. Cependant, ce comportement dans les isothermes de type S est opposé, ce qui entraîne une augmentation de la pente de la courbe. Ceci est dû à une verticale tendance d'orientation des molécules de soluté à une concentration plus élevée puis davantage de sites sont disponibles pour l'adsorption [32]
- **Types L** : Les isothermes de Langmuir ou normaux se trouvent le plus souvent dans l'adsorption de soluté en solution aqueuse. La forme initiale de la courbe d'équilibre suit le principe de base selon lequel plus la concentration de soluté est élevée, plus la capacité d'adsorption est grande jusqu'à ce que le nombre de clairance du site d'adsorption soit limitée, ce qui entraîne une compétition entre les molécules de soluté pour les sites

disponibles. Typiquement, cela indique que les molécules sont adsorbées à plat sur la surface ou parfois d'ions adsorbés orientés verticalement avec une attraction intermoléculaire particulièrement forte [32].

- **Type H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [45].

- **Type C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [45].

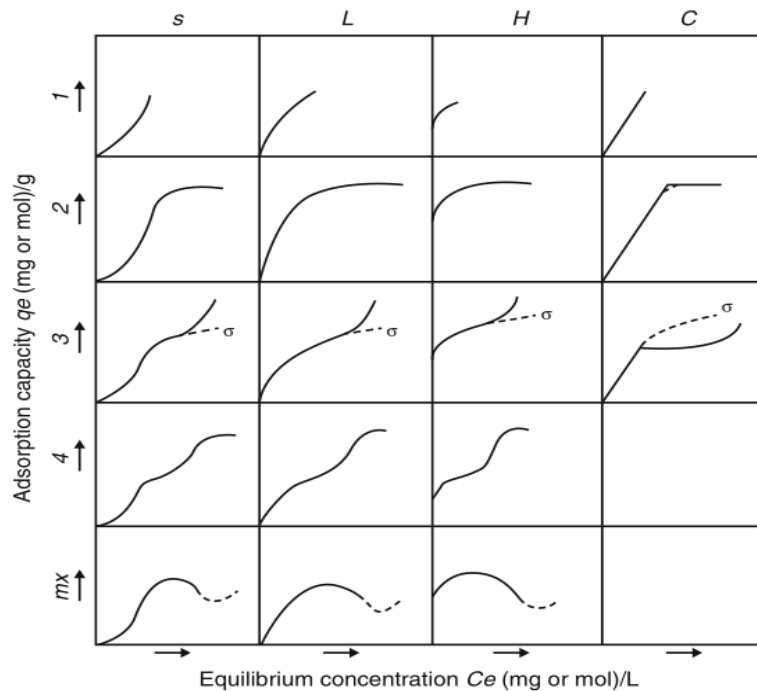


Figure II.2 : classification des types d'isotherme (Giles et al.1960) [32].

IV.7.2 Type des boucles d'hystérésis :

La classification des boucles d'hystérésis, donnée dans les recommandations de l'UICPA, comprend quatre types de boucle: [33]

- **Boucles d'hystérésis de type H1 :**

Dans ce cas, les branches d'adsorption et de désorption sont presque verticales et approximativement parallèles les unes aux autres dans la plage estimée des valeurs d'adsorption [33].

- **Boucles d'hystérésis de type H2 :**

Ce type est associé à une structure poreuse [33]. La boucle d'hystérésis H2 présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale [46].

- **Boucles d'hystérésis de type H3 :**

Les boucles d'hystérésis de H3 sont obtenues pour des adsorbants ayant des pores en forme de fente ou (H3) sont constitués de particules planes [33].

- **Boucles d'hystérésis de type H4 :**

Dans ce cas les boucles sont presque horizontales et parallèles dans un large intervalle de pressions relatives, Les isothermes de type I sont associés au type H4 de boucle et indique la présence de microporosité [33].

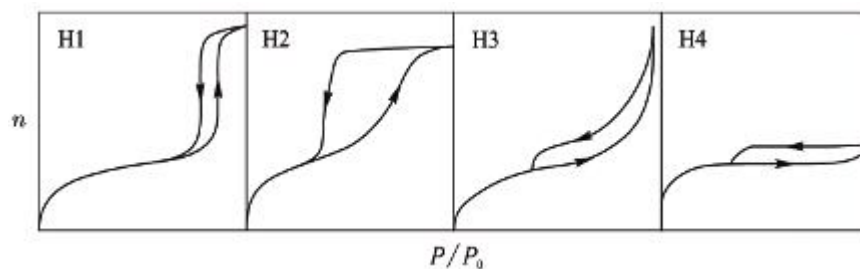


Figure II.3 : classification des boucles hystérésis selon L'IUPAC [33].

IV.7.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

- **Modèle de LANGMUIR :**

La théorie de LANGMUIR repose sur deux hypothèses importantes :

1-le nombre des sites d'adsorption est une constante donnée, caractéristique d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux du recouvrement de la surface.

2-chaque centre ou sites d'adsorption peut se lier a chaque molécule d'une seule façon. de sorte que l'énergie de liaison représente une valeur caractéristique d'un centre donnée pour une molécule donnée. Pendant le temps d'existence d'une molécule, en état adsorbé, le caractère et la solidité de son lien, avec le centre d'adsorption ne changent pas [36].

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \dots \dots (I).$$

La linéarisation de cette équation en traçant $1/q_e$ en fonction de $1/c_e$ donne une droite de la pente $1/(bq_m)$, l'ordonnée à l'origine $1/q_m$:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \times \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \dots \dots (II).$$

Avec :

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (en mg.l^{-1}), q_{max} : la capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées) (en mg. g^{-1}), b : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (en l.mg^{-1})

La forme de l'isotherme de Langmuir est indiquée par un terme adimensionnel R_L , dit facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, définit par :

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0} \dots \dots (III).$$

Avec C_0 est la concentration du soluté à $t=0$.

$0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;

$R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;

$R_L = 1$ adsorption linéaire ;

$R_L = 0$ adsorption irréversible [47].

- **Modèle de FREUNDLICH :**

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante : [48]

$$q_m = K \times C_e^{1/n} \dots \dots (IV).$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante

$$\log q_m = \log k + n \times \log C_e \dots \dots (V).$$

Où : [49]

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

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

k_f et n sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que k_f dépend du nombre total des sites d'adsorption et que n est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

IV.8 Thermodynamique d'adsorption :

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

L'influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu brillant R 250 par les cônes et les grains du pin d'Alep a été déterminée à partir de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température absolue. Les paramètres thermodynamiques ; la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption sont déterminées graphiquement.

Le tracé de $\ln k_d = f(1/T)$ donne une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie (ΔH), et l'entropie (ΔS) est obtenue à partir de l'axe des ordonnées. Ces deux derniers permettent de calculer l'enthalpie libre (ΔG) à différentes températures en utilisant les équations suivantes : [50]

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \dots \dots (VI).$$

k_d : La constante du coefficient de distribution.

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

q_e : Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \dots \dots (VII).$$

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbant (L).

Donc :

$$kd = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \dots \dots (VII).$$

Pour calculer ΔH et ΔS nous avons l'équation suivante :[51]

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots (IX).$$

Où: - $\Delta H/R$ est la pente et $\Delta S/R$ l'ordonnée à l'origine.

Avec :

ΔH : Variation d'enthalpie (Joule/mole).

ΔS : Variation d'entropie (Joule/mole K).

R : Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

T : Température (K).

L'enthalpie égale :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots (X).$$

ΔG : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole K).

V .Le pin d'Alep :

V .1 Nomination et systématique du pin d'Alep:

Pin de Jérusalem, Pin blanc (Provence), Aleppo Pine, Pinocarrasco, Aleppokiefer, Sanaoubarhalabi (Syrie, Liban).

Ce Pin fut décrit pour la première fois par DUIAMEL, en 1755, sous le nom pinushierosolimitana. MILLER l'a redécrit plus tard, en 1768, sous le nom de Pinus halepensis [52].il est classé comme suit :

- Embanchement : spermaphytes
- Sous embanchement : gymnospermes classe : conifères
- Ordre : coniférales
- Sous ordre : abietales
- Famille : pinacées
- Genre : pinus
- Espèce: pinushalepensis Mill
- Nom scientifique : pins halepensis Mill
- Nom arabe : sanaoubar al halabi
- Nom berbère : thaydha
- Nom commun : pin d'Alep
- Nom local : snoubar [53].

V.2 Répartition du pin d'Alep :

V.2.1 Dans le monde:

Le pin d'Alep existe dans tout le bassin méditerranéen réparti sur 3.5 millions d'hectars.

On l'appelle parfois pinus méditeranea WILKOM . Il s'étend sans continuité du bord oriental de la mer noire et les montagnes de Mésopotamie (en Palestine, en Jordanie et en Turquie) à la péninsule Ibérique [54].

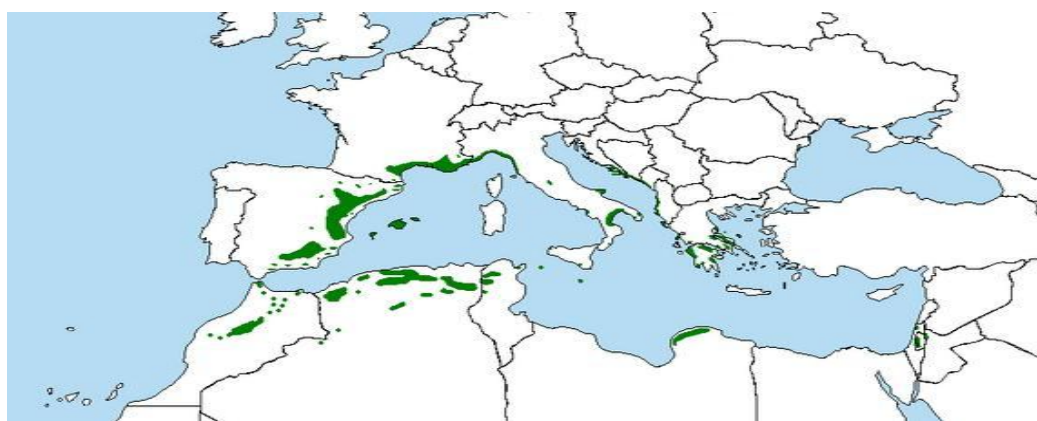


Figure III.1 : Aire de répartition du pin d'Alep dans le monde (Source : FAO ; 2012) [55].

V.2.2 En Algérie:

les forêts de pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill.) couvrent plus de 850.000 hectares.(Fig.3.1) Cette espèce qui est présente dans tous les étages bioclimatiques, depuis le littoral jusqu'à l'Atlas saharien, trouve son optimum de croissance essentiellement en zone semi-aride. Sa grande plasticité et son tempérament robuste ont fait d'elle une essence pionnière des grands reboisements [56].

▪ Les zones du pin d'Alep sont:

- ✚ **Les forêts du littoral:** la zone du Sahel étant la transition entre les suberaies et les zones à pin d'Alep. Les littoraux algérois et oranais renferment là une faible étendue de pin d'Alep.
- ✚ **Les forêts du Tell :** Les forêts de pin d'Alep se retrouvent au niveau de trois blocs :
 - Les forêts des Monts de Tlemcen: les pinèdes se situent essentiellement au niveau du Tell méridional et les monts de Slissen.
 - Les forêts des Monts de Daia: région fortement boisée, où le pin d'Alep est roi et constituant un ensemble jusqu'à Sidi Bel Abbès.
 - Les forêts de Saïda: sont bien venantes, celles de Tiaret forment un mélange de pin d'Alep et Chêne vert.
- ✚ **Le Tell algérois:** Au niveau de l'Ouarsenis, les forêts sont constituées en majorité de pin d'Alep et des taillis de chêne vert, le thuya et le genévrier de phénicie accompagnent ces deux espèces.
 - Les forêts des Bibansen sont riches.
- ✚ **Le Tell constantinois:** ne comporte pas des massifs étendus.

- ✚ **L'Atlas saharien:** Les plus importantes pinèdes se trouvent au niveau des Oued Naïls.

Les montagnes de Djelfa sont boisées des plus beaux peuplements de cette essence.

- ✚ **Les Aurès Nememcha:** Dans le Hodna, un mélange pin d'Alep-Chêne vert s'observe [57].

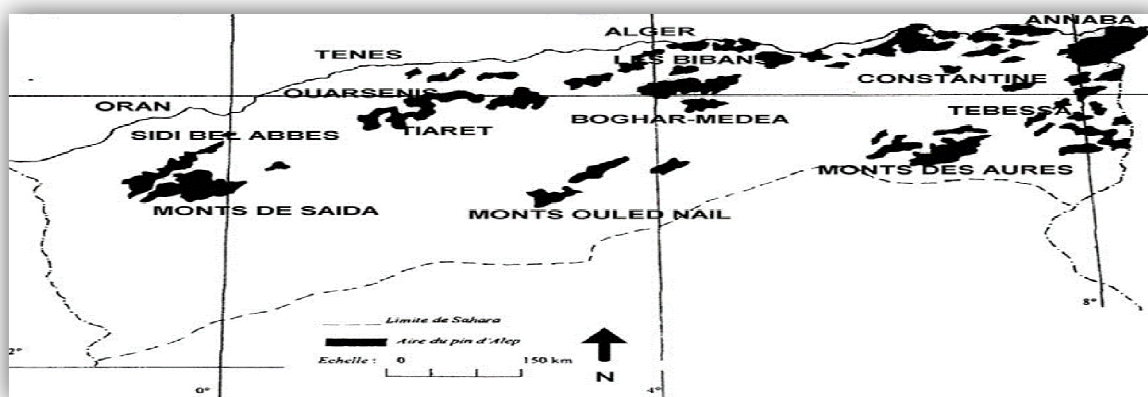


Figure III.2 : Aire de répartition du pin d'Alep en Algérie (Seigue, 1985) [7]

V.3 Description botanique de l'espèce:

- **Taille et Longévité :**

Le Pin d'Alep est un arbre de taille moyenne pouvant atteindre une hauteur totale de 25 à 27 m, Sa longévité ne dépasse généralement pas 150 ans, la moyenne étant de 120 à 130 ans. il ne vit pas longtemps [52].



Figure IV.1: Arbre du pin d'Alep (site internet).

- **Ecorce:**

L'écorce des jeunes sujets est lisse et d'un gris-argenté ; chez les adultes, elle forme un rhytidome plus ou moins gerçuré écailles minces, larges et aplaties et de couleur rougeâtre. Elle est très inflammable et contient une grande quantité de tanin [52].

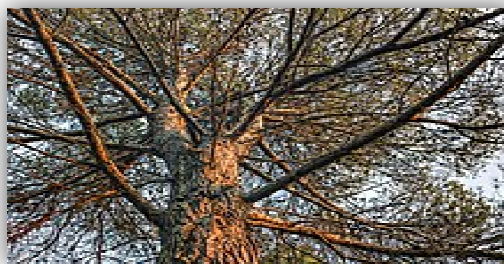


Figure IV.2: L'écorce du pin d'Alep (site internet).

- **Tronc :**

L'arbre présente un tronc souvent tortueux, écaillé, sa couleur est grise argentée, puis devient profondément crevassé [59].



Figure IV.3: Tronc du pin d'Alep (site internet).

- **Feuilles:**

ce sont des aiguilles fasciculées par deux, fines de 1 mm d'épaisseur et de 6 à 10 cm de long, et des pousses surtout groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux persistant 2 à 3 ans [60].



Figure IV.4: Les aiguilles du pin d'Alep (site internet).

- **Cônes:**

Ovoïde – conique de (6 – 12) cm de long. Ils mûrissent, au cours de la deuxième année et laissent souvent échapper leurs graines à la fin de la troisième année. Le cône sec demeure plusieurs années avant de tomber [60].



Figure IV.5: Les cônes du pin d'Alep (site internet).

- **Rameaux:**

Sont verts clairs, puis gris clair, assez fins. Il est polycyclique car cet arbre fait souvent une seconde pousse la même année. Les bourgeons sont non résineux, ovoïdes, aigus, bruns avec des écailles libres frangées de blanc [61].

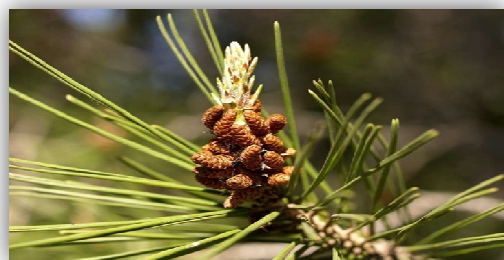


Figure IV.6: les rameaux du pin d'Alep (site internet).

- **Grains:**

L'arbre de pin d'Alep produit également une graine comestible, appelée «Zgougou» Destinée à la confection d'une crème largement utilisée en Tunisie [61].



Figure IV.7:Les graines du pin d'Alep (site internet).

- **Bois :**

Le bois est composé d'un aubier blanc jaunâtre et d'un coeur brun rougeâtre clair. Il est assez léger ; sa densité varie entre 0,532 et 0,866. Les canaux résinifères sont gros, bien apparents, assez espacés et sécrétant une résine abondante [52].

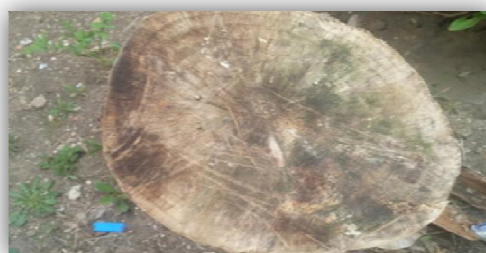


Figure IV.8:Le bois du pin d'Alep (site internet).

- **La résine :**

L'arbre de pin d'Alep peu produire également de la résine grâce à une opération appelée gemmage. Cette opération consiste à « blesser »

le tronc de l'arbre de pin d'Alep pour que ce dernier envoie de la résine afin de cicatriser cette blessure.

Après distillation, la résine donne deux produits essentiels qui sont l'essence de térébenthine d'une part, et la colophane ou brai d'autre part [62].



Figure IV.9:Résine du pin d'Alep (site internet)

V.4 Composition chimique du pin d'Alep :

Les graines sont riches en acide gras dont l'acide oléique et linoléique était les principaux acides gras insaturés de 27,7% et 48,8% respectivement cependant le principal Synthèse bibliographique acide gras saturé est l'acide palmitique (8,75 %). Les graines contiennent également des protéines (22,7%), des huiles (43,3%),

des cendres 8,3 % et 25,7% des glucides totaux. Les principaux éléments minéraux présents dans les graines (1%) sont principalement le potassium, magnésium et le calcium [63].

V.5 Usage du pin d'Alep :

Ecologiquement, *Pinus halepensis* est l'espèce forestière la plus importante dans de nombreux pays méditerranéens. Il est utilisé généralement dans des programmes de reboisement des sols dégradés, cas de la «ceinture verte» dans le Sud de l'Algérie, où 1 million de hectares ont été plantés de pins d'Alepi y a plus de 20 ans.

Son bois est utilisé en construction, industrie, menuiserie, bois et pâte à papier, pour l'étiayage des mines, la construction navale et la charpenterie.

Le pin d'Alep donne environ 3 Kg de résine (la gomme) par arbre et par an .La gomme pure contient 20 à 24 % d'essence de térébenthine et 75 à 80% de cellophane, elle a aussi des usages médicaux.

Ses bourgeons très résineux, sont utilisés comme balsamiques et diurétique (sirops et pastilles). On extrait à partir du bois aussi par distillation du goudron de Norvège, à propriétés balsamiques et antis Les graines de pin sont comestibles et utilisées en pâtisserie et confiserie ou peuvent être mangées crues en cassant leur coque [64].

Les écorces ont une capacité très importante d'absorption de l'eau, elle est utilisés pour :éviter l'érosion et le compactage des sols aérée et drainée et De limiter l'évaporation de l'eau et le développement des adventices et d'offrir aux plantes une bonne protection contre le froid [65].

Les pommes de pin sont utilisées de manière plus ou moins inventive et éloignée de leur nature :

usages décoratifs par exemple dans des compositions florales ; celles de certaines espèces se déployant plus ou moins selon l'humidité ambiante servaient d'indicateur d'hygrométrie ; sèches et bien ouvertes, elles sont utilisées pour démarrer aisément un feu ou barbecue [66].

Le pin d'Alep joue également un rôle très important dans l'adsorption des polluants, et donc la purification des eaux pollués et c'est ce que nous montrons dans notre étude expérimentale sur les cônes et les grains.

REFERENCES

Références

- [1]Kenneth M.Vigil,P.E .Clean water .Ed OSU Press. Second edition 2003.25-34p (traduit).
- [2]v. P. Evangelou .Environmental soll and water chemistry. Ed John Wiley & Sons, Inc 1998.476p.
- [3]Anonym:www.bretagne.developpementdurable.gouv.fr/./pano_20072008_4_Eau_cle 037b3c...
- [4]David A. Chin .water quality engineering in natural systems. Ed Wiley second edition 2013 2-14p (traduit).
- [5]Bertrand Sancey .Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental .Thèse de doctorat en Sciences de la Vie et de l'Environnement .Univ Franche-Comté 2011.35 p.
- [6]Soror Wahiba, Zaibet Manel. Traitement des eaux usées urbaines par boues activiées au niveau de la ville de Bordj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA. Univ Bordj Bou Arreridj .Master en chimie et microbiologie de l'eau 2013.14p.
- [7] Mizi Abdelkader. Traitement des eaux de rejet d'une raffinerie -région de Bejaia et valorisation de déchets oléicoles, Thèse de Doctorat en chimie. Univ de Annaba 2006.
- [8]Mireille Defranceschi. L'eau dans tous ses états. Ellpses/édition S.A., 1996. 101-79-90 p.
- [9]Juditch S. WEIS. Marine pollution. Ed Oxford 2015.139 p (traduit).
- [10]R. Hranova. Diffuse polltion of water sources.Ed Taylor & Francis 2006 .12 p (traduit).
- [11]Horkild Hvitved-Jacobsen, JesVollertsen, Asbjørn Haaning Nielsen .Urban and Highway Storm water Pollution. Ed CRC Press Taylor & Francis Group 2010. 69 p (traduit).
- [12]P.D.Abel . Water Pollution Biology.Ed Taylor & Francis Ltd. Secend 1996. 53-35-65 p (traduit).
- [13]Nikolaj Gertsen, Lunis Sonderby. Water purification . Ed Nova Science Publishers, Inc 2009.4p (traduit).

Références

- [14] Arnold R. Lang . Dyes and pigments new research. Ed Nova Science Publishers 2009.179- 180-181p (traduit).
- [15]Klaus.Hunger .Industrial Dyes Chemistry. Ed Wiley -VCH 2003.1-35-2p (traduit).
- [16]Hazourli Abdelkrim .Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différentes biomatériaux. Master en chimie des matériaux .Univ Oum El Bouaghi 2016 .8p.
- [17]Lamri Naidja .Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Magister en chimie analytique, physique et environnement. Univ Constantine 2010. 7p.
- [18]Zidani Leila. Etude de la degradation de quatre colorants azoiques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procedes d'oxydation avances(POAs) .Thèse de magister en chimie. Univ Batna 5p.
- [19]R. M. Christie .Colour chemistry.Ed The RSC 2001. 45P (traduit).
- [20]Thomas Bechtold , Rita Mussak .Handbook of Natural Colorants. Ed John Wiley & Sons, Ltd. 2009 157p (traduit).
- [21]Har Bhajan Singh ,Kumar Avinash Bharati .Handbook of natural dyes and pigments. Ed Woodhead Publishing India Pvt. Ltd.2014 .159p (traduit).
- [22]Hedi Ben Mansour,Oualid Boughzala, DorraDridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira ,Ridha Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau criblage de la toxicité de methodesde traitement ; Journal of Water Science ; vol. 24, n° 3, 2011, 209-238 p.
- [23]B. Faulkner, Russell J. Schwartz .High Performance Pigments. Ed WILEY-VCH 2009.276p (traduit).
- [24]Ahmet Gürses,Metin Açikyıldız Kübra Güneş, M. SadiGürses .Dyes and Pigments.Ed Springer 2016.39p (traduit).
- [25]Bousnoubra Ibtissem . Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO .Thèse de doctorat en chimie analytique et physique 2017 .10p.
- [26]anonyme :<http://boowiki.info/art/des-colorants-histologiques/bleu-coomassie.html>.

Références

- [27]R. Sujitha , K. Ravindhranath . Removal of Coomassie brilliant blue dye from waste waters using active carbon derived from barks of Ficus racemosa plan. Ed Scholars Research Library. Vol 8 (10):72-83.2016. (traduit).
- [28]Anonyme :http://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Coomassie-Brilliant-blue-R-250-C.I.-42660,MDA_CHEM-112553.
- [29]Ararem faiza .Synthèse et caractérisation de biopolymères (application au piégeage de colorants). Thèse de magister en chimie des matériaux. Univ Oran 2010 .21p
- [30]Belaid Abdelaali . Préparation et caractérisation d'argile modifiée-Application à l'adsorption de colorants. Thèse de magister en chimie .Univ de Tlemcen 2018. 20 p.
- [31]Rolando M.A. Roque-Malherbe. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. Ed CRC Press by Taylor & Francis Group, LLC.Secand Ed 2018. p35 (traduit).
- [32]Adrian Bonilla-Petriciolet, Didilia Ileana Mendoza-Castillo, Hilda Elizabeth Reynel-Avila . Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Ed Springer 2017. 20- 19-26p (traduit).
- [33]T Yu. K. Tovbin. The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids .Ed CRC Press Taylor & Francis Group 2018.12-13-19p (traduit).
- [34]Jayant K. Singh ,Nishith Verma .Aqueous Phase Adsorption. Ed CRC PRESS Taylor & Francis Group, LLC 2019 .4p (traduit).
- [35]Ruzhu Wang, Liwei Wang ,Jingyi Wu. Adsorption Refregeration Technology. Ed John Wiley & Sons Singapore Pte.Ltd, first Ed 2014.23-28-29p (traduit).
- [36]Chems Eddine Chitour. Physico-chimie des surfaces,Ed office des publications universitaires 1992.23-45-152p.
- [37]Ferhan Çeçen, Ozgur Aktas .Activated Carbon for Water and Waste water Treatment .Ed WILEY-VCH 2012.17-18-20 p (traduit).
- [38]Roop Chand Bansal, Meenakshi Goyal. Activated Carbon Adsorption. Ed CRCPRESS Taylor & Francis Group 2005.73p(traduit).

Références

- [39]Hans-Jürgen Butt,Karlheinz Graf, Michael Kappl .Physics and Chemistry of Interfaces.Ed WILEY-VCH 2003.182p (traduit).
- [40]Derroueche Née,Touileb Farida . Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales .thèse de magister en génie industriel. Univ Boumerdes 2006 13p.
- [41]Yassine Bentahar. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse .Thèse de doctorat en chimie. Univ de Nice-Sophia Antipolis – UFR 2016.43p
- [42]Bacha L. Aichiou L .Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption du NET sur l'argile et pour une surface de réponse .Master en chimie. Univ Bejaïa 2017 .7p.
- [43]Lian-Ming. Adsorption spectsthéoriques .Techniques l'ingénieur,j2730 ; 2003.
- [44]Olivier Atteia .Chimie et Pollutions des Eaux Souterraines .Ed Lavoisier.Paris 2015.386p
- [45]Nabil Bougdah. Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en Pollution Chimique et environnement.Univ de Skikda 2016.32p.
- [46]James B. Condon .Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory.Ed Elsevier first Ed 2006 .13p (traduit).
- [47]J. Baliti , A. Asnaoui, Is. Abouarnadasse.Elimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux.I nternational Journal of InnovativeResearch in Advanced Engineering (IJIRAE) ISSN: 2349-2163.Volume 1 Issue 6 (July 2014).
- [48]Patricia Pascaud. Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse. Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate. Thèse de doctorat en sciences et Génie des Matériaux .Univ de Toulouse 2012 .47p.
- [49] Chawki Djelloul. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse du doctorat en sciences en chimie industrielle. Univ de Biskra 2014 34p.
- [50]Saoudi Samiha-Hamouma Ouezna .Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée. Master en analyse. Univ de Bejaïa 2013.27 p.

Références

- [51]Semmar Sabrina. Etude Cinétique et Thermodynamique l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon. Master en Analyse chimique.Univ de Bejaïa 2016. 21p.
- [52]Nahal Ibrahim. Le pin d'Alep (*Pinus halepensis* Mill.).Etude taxonomique, phytogéographique, écologique et sylvicole. Annales de l'école nationales des eaux et forêts et de Station de Recherche et expériences, tome XIX-fascicule 4-4^o trimestre 1962,487-533-534-535 p.
- [53]Zenzane Walid. Utilisation du S.I.G pour l'analyse de la structure de la forêt de Ouennougha dans la Wilaya de Bordj Bou Arréridj. Master en Aménagement et Gestion des Forêts. Univ de Tlemcen 2016 3p.
- [54] Alaoui Asmaa, Laaribya Said ,Gmira Najib, .Production croissance et modèles de conduite sylvicoles des principales essences (le pin maritime et le pin d'Alep) de reboisement au Maroc .Journal of forestry faculty vol:11(1):68-84,2011.70p.
- [55]Boutchiche Fatiha, Boutrigue Souhila. Caractérisation morphométrique de la chenille processionnaire (*Thaumetopoea pityocampa*) et de son hôte au niveau de la wilaya de Tlemcen. Master en Gestion et Amélioration des Ressources Biologiques. Univ de Tlemcen 2016 15p.
- [56] Mezali M. Rapport sur le secteur forestier en Algérie. 3^{ème} session du forum des Nations Unis sur Les forêts 2003 9p.
- [57]Bentouati Abdallah. Croissance, productivité et aménagement des forêts de pin d'Alep (*pinus halpensis* M.) du massif de Ouled Yagoub (Khenchla-Aurès), thèse de doctorat en foresterie. Univ Batna 2006 4p.
- [58] Djallil Louni, Les forêts algériennes, forêt méllitermnéenne ,t. xv, n° 1, janvier 1994.
- [59]Soltani Abdelazziz, Typologie et Fertilité des stations de pin d'Alep de la forêt de Benjloud (Saida) .Master en Aménagement des forêts 2016 20p.
- [60]Cherfaoui Tawfik. Etude de la Croissance et de l'accroissement du pin d'Alep dans la forêt Senalba Gharbi (Djelfa). Cas de la Série 13.Master en Aménagement et Gestion des Forêts. Univ de Tlemcen 2017 3p.
- [61]Laleg Abdelkarim. Contribution à l'étude de la productivité du pin d'Alep dans la forêt de Zariffet (Wilaya de Tlemcen).Master en Aménagement et Gestion des Forêts. Univ de Tlemcen 2017 5-7 p.

Références

- [62]Sghaier Tahar. Contrôle de l'hétérogénéité spatiale dans des essais comparatifs de provenances de pin d'Alep (*pinus halepensis* MILL.) Installés dans les arboreta de Tunisie, thèse de doctorat en génie rural, eaux et forêts. Institut national agronomique de Tunisie 2005 7p.
- [63]Benaziza Asma. Contribution à l'étude phytochimique et l'activité antioxydante des extraits de feuilles et de cônes de *Pinushalensis* (Pin d'Alep).Master en Biochimie : Molécules Bioactives. Univ de Tlemcen 2017 16p.
- [64]Taibi Mona ,Ziani Nacira. Effet de la contrainte thermique (hautes et basses températures) sur les jeunes plants du pin d'Alep (*pinus halpensis* MILL.) dans la région de M'sila. Master en gestion de l'environnement.Univ M'sila 2017 6p.
- [65]anonym:<http://www.gerbeaud.com/jardin/fiches/ecorce-de-pin-utilisation-interet-inconvenient,1583.html>.
- [66] anonym;<http://www.wikiwand.com/fr/C%C3%B4ne> (botanique).

METHODES
D'ANALYSE

VI. méthodes d'analyse :

VI.1 La spectrophotométrie UV visible :

VI.1.1 Définition :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [1].

VI.1.2 Domaine UV-visible de la spectrophotométrie :

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm).

On parle de spectrophotocolorimétrie ou plus simplement de colorimétrie.

Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV [2].

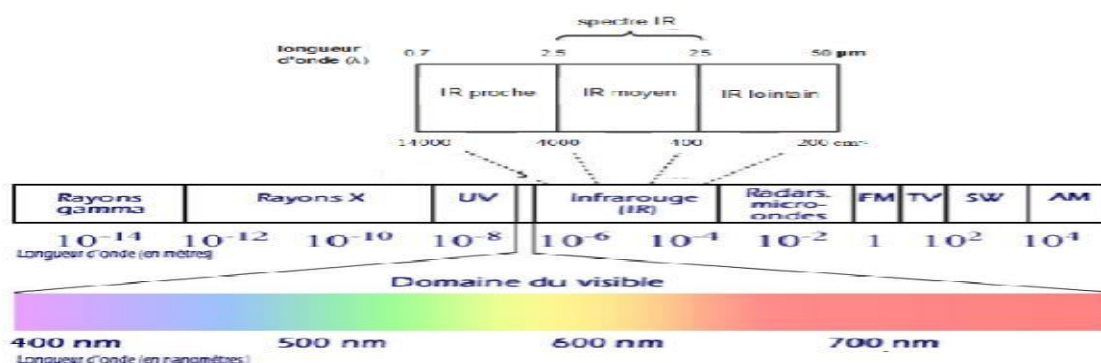


Figure VI.1 : Spectre électromagnétique [3].

VI.1.3 Principe d'UV-visible :

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [4].

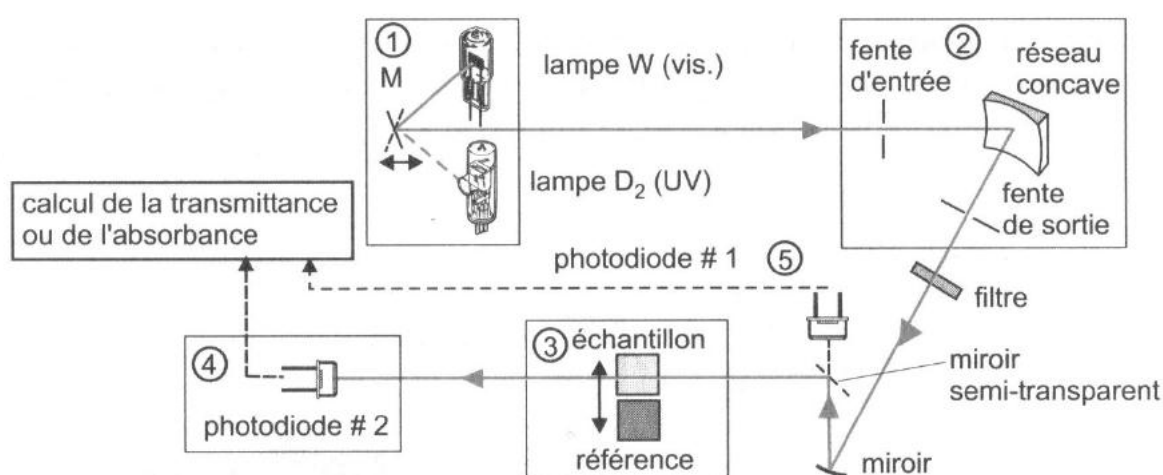


Figure VI.2: Principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau [2].

VI.1.4 Loi de Beer-Lambert :

Un rayonnement électromagnétique traversant un milieu subit plusieurs modifications. Une partie du faisceau est réfléchi, une autre est absorbée et transformée en chaleur par interaction avec la matière, le reste passe à travers le milieu soumis au rayonnement. Ces interactions onde-matière sont spécifiques au rayonnement mis en jeu et à l'élément chimique soumis au rayonnement [5].

La transmittance définie pour chaque longueur d'onde, désigne le rapport entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) selon que l'échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur. T s'exprime par un nombre compris entre 0 et 1 ou sous forme de pourcentage [6].

$$T = I/I_0 \dots\dots\dots (XI).$$

OU

$$\%T = I/I_0 \cdot 100 \dots\dots\dots (XII).$$

L'expression de l'absorbance est :

$$A = \log (I_0 / I) = - \log T \dots\dots\dots (XIV).$$

La relation de Beer-Lambert fait état d'une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du soluté à une longueur d'onde précise :

$$A = \log (I_0 / I) = \xi \cdot l \cdot c \dots\dots\dots (XV).$$

OÙ

ξ : coefficient d'adsorption ($L \cdot mole^{-1} \cdot cm^{-1}$).

l : longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm).

c : concentration molaire du soluté ($mole / l$).

Les intensités I et I_0 sont mesurées simultanément ou successivement selon le matériel employé (spectrophotomètre à simple ou à double faisceau). La mesure de I_0 se fait à l'aide d'un "blanc" qui permet de tenir compte de la fraction du rayonnement absorbé et/ou réfléchi par la cuve et le solvant.

La loi de Beer-Lambert ne s'applique en tant normal que pour un seul constituant en solution. Le constituant absorbera une quantité de la lumière plusieurs longueurs d'onde. Ces valeurs sont représentées par un graphique que l'on nomme spectre, donnant l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes [5].

VI.2 la spectroscopie Infrarouge (IR) :

VI.2.1 Définition :

La spectroscopie infrarouge est une méthode de caractérisation d'emploi courant qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures de certaines molécules simples. Les spectres infrarouges d'absorption proviennent de l'absorption des photons dans la région infrarouge grâce

aux transitions entre deux niveaux vibratoires de la molécule à l'état électronique fondamentale [7]. Il existe deux types de spectromètres IR :

les spectromètres classiques à réseau de diffraction ou à prismes (scanning) ont largement été supplantés par les spectromètres à transformées de Fourier (IRTF) [8].

VI.2.2 Le domaine d'infrarouge :

Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 - 4000 cm^{-1}) le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu\text{m}$ soit 400 - 10 cm^{-1}) [7]. Voir figure (VI.1)

VI.2.3 Principe de la spectroscopie IR :

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe la radiation et les intensités de l'absorption. La figure 3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [9].

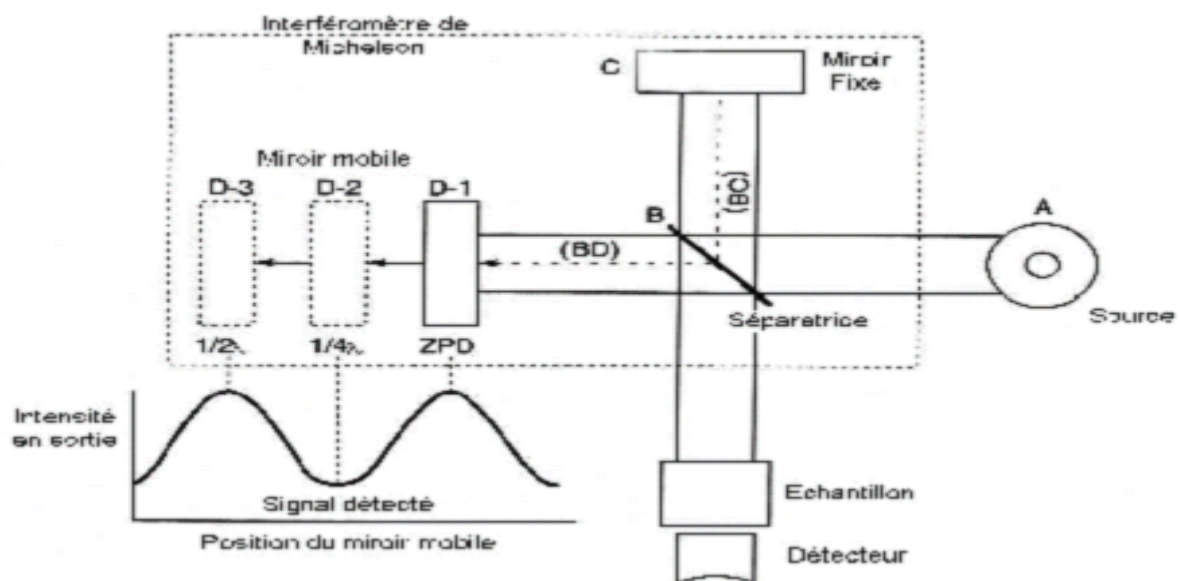


Figure VI.3: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

REFERENCES

Références

- [1] Ibrahim Hanane & Ouazine Yasmina ;Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym ;thèse de master en Génie chimique univ de Bejaia 23p
- [2]Abadi Khadidja ,Omri Regaia .Etude vérificatif de la validité des concentrations des quelques composés actifs dans les médicaments commercialisés ; Master en génie chimique. Univ 'El Oued 2014 37p.
- [3]Bourahala Sarra .Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF .Thèse de doctorat en chimie. Univ de –Mostaganem 2018 25p.
- [4]Chelouche Salim .Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ; Thèse de magister en instrumentation .Univ de Stif 2012 42p.
- [5] Maritin Parentea .Application de l'absorptiométrie UV multi-Longueurs d'onde au dosage des détergents anioniques dans les eaux naturelles et résiduaires .Mémoire de la maîtrise en science des pates et papier. Univ du Québec 1997 5p.
- [6]Annick Rouessac . Francis Rouessac .Techniques instrumentales d'analyse chimique .Ed Dunod paris 2011 50p.
- [7]Touati Kenza. Caractérisation par spectroscopie IR descomplexes de cuivre II, de cérium III et de lanthane III .Master en Chimie des matériaux. Univ de Béjaia 2017 21p.
- [8]Manfred Hesse , Herbert Meier, Bernd Zeeh .Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique . Ed Masson Paris 1997 40p.
- [9]Fouzi Bouanaka . Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression .Thèse de magister en Matériaux pour l'électronique 2008 11p.

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. Réactifs et appareils utilisés :

I.1. Réactifs utilisés : dans le tableau ci-dessous nous présentons les principaux réactifs utilisés

Tableau. I.1: Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute
L'eau distillée	H ₂ O
Colorant de bleu brillant R250	C ₄₅ H ₄₄ N ₃ NaO ₇ S ₂
Acide chlorhydrique (35-38%)	HCl
Hydroxyde de sodium	NaOH
Hexane	C ₆ H ₁₄
Toluène	C ₇ H ₈
Benzène	C ₆ H ₆
Dichlorométhane	Cl ₂ CH ₂
Acétone	C ₃ H ₆ O

I.2. Appareils et instruments utilisés :

Agitateur magnétique de type «IKAMAG RCT».

Balance analytique électronique de type «Denver .Instrument».

Etuve type «memmert EDELSTAHL ROST Frei».

Centrifugeuse de type «-EBA20-Hettich- ZenTRIFUGEN».

pH-mètre de type «AD1030-Adwa instruments ».

Spectrophotomètre UV- Visible modèle « OPTIZEN 3220UV ».

Spectrophotomètre IR modèle « FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Obtenue entre 400-4000 cm⁻¹ ; la marque <ACI (Matson) ; N° 9501165.

A) Etude de la fixation de Bleu brillant R250 par les cônes du pin d'Alep :

I. Introduction :

La fixation sur des matériaux ayant la capacité de retenir est une des méthodes les plus répandues, car ils sont très sollicités à cause de leur capacité élevée de rétention et leur grande surface spécifique, afin d'améliorer la performance d'efficacité de la technique d'élimination des polluants, il est judicieux de chercher de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels très abondants et moins coûteux plus respectueux de l'environnement d'où notre choix des cônes et des grains de pin d'Alep.

I.1 Prélèvement et préparation de matériau (cônes du pin d'Alep) :

a) Prélèvement de l'échantillon de la plante (les cônes du pin d'Alep) :

- Les cônes sont prélevés puis conservés dans des sachets propres.
- Enfin ces derniers ont été conservés dans une glacière.

b) Préparation de l'échantillon :

- Les cônes : Dès son arrivée au laboratoire, l'échantillon va être l'objet d'une série d'opérations : broyage, lavage, séchage...etc.
- L'échantillon est écrasé à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre fine.
- L'échantillon est séché à l'air libre au laboratoire.
- L'échantillon est tamisé à trous ronds de (500 μm) de diamètre.

I.2 Test de solubilité des cônes du pin d'Alep :

Nous avons testé les cônes du pin d'Alep par certains solvants polaires et solvants apolaires. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau I.1.:

Partie experimentale

Tableau I.1. : Test de solubilité des cônes du pin d'Alep par certains solvants polaires et apolaires

Solvants polaires	Solubilité	Solvants apolaires	Solubilité
L'eau	Insoluble	Hexane	Insoluble
Dichloromethane	Insoluble	Toluène	Insoluble
Acétone	Insoluble	Benzène	Insoluble

I.3 Détermination du temps nécessaire pour le séchage:

Nous avons introduit 5g d'échantillon dans 1l d'eau distillée. Le mélange obtenu est agité a une vitesse de (700tours) pendant 4h a température ambiante (25°C), nous filtrons le mélange suivi par un lavage avec l'eau distillée (un volume de 100ml) jusqu'au pH constant (pH=6.24).

Le solide obtenu a été séché dans l'étuve pendant 24h à une température 80°C jusqu'à la fixation de la masse.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et la figure suivante :

Tableau I.2.: Evolution de la masse de matériau sorbant au cours du séchage en fonction du temps

temps (min)	0	30	75	135	225	390	420	1125	1380	1440
Masse (g)	5	15.54	7.98	5.48	4.10	4.07	4.06	4.05	4.05	4.05

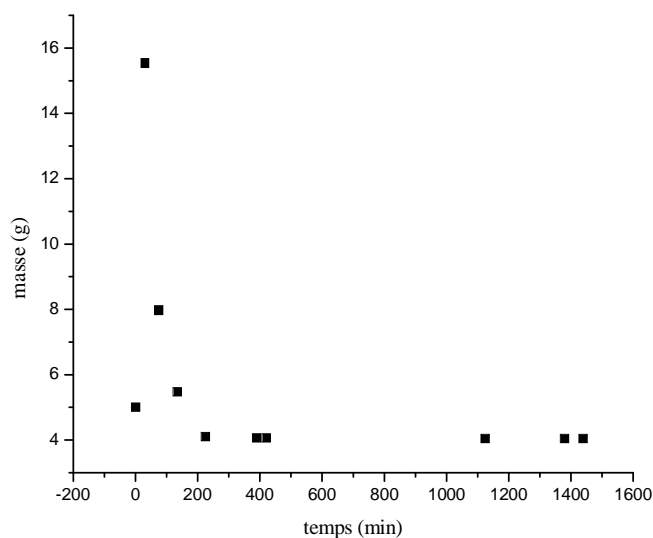


Figure I.1 : Evolution de la masse des cônes du pin d'Alep en fonction du temps ($T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6.24$).

✚ Le temps nécessaire pour sécher cette masse de sorbant est de l'ordre de (18h45min) avec une perte de masse d'environ 19%.

II. Caractérisation par spectroscopie IR :

II.1 Etude par spectroscopie infrarouge(IR) de la rétention de Bleu brillant par les cônes du pin d'Alep :

Le spectre IR dans la figure II.1 montre des bandes d'absorption caractéristiques du matériau naturel (cônes du pin d'Alep), et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :

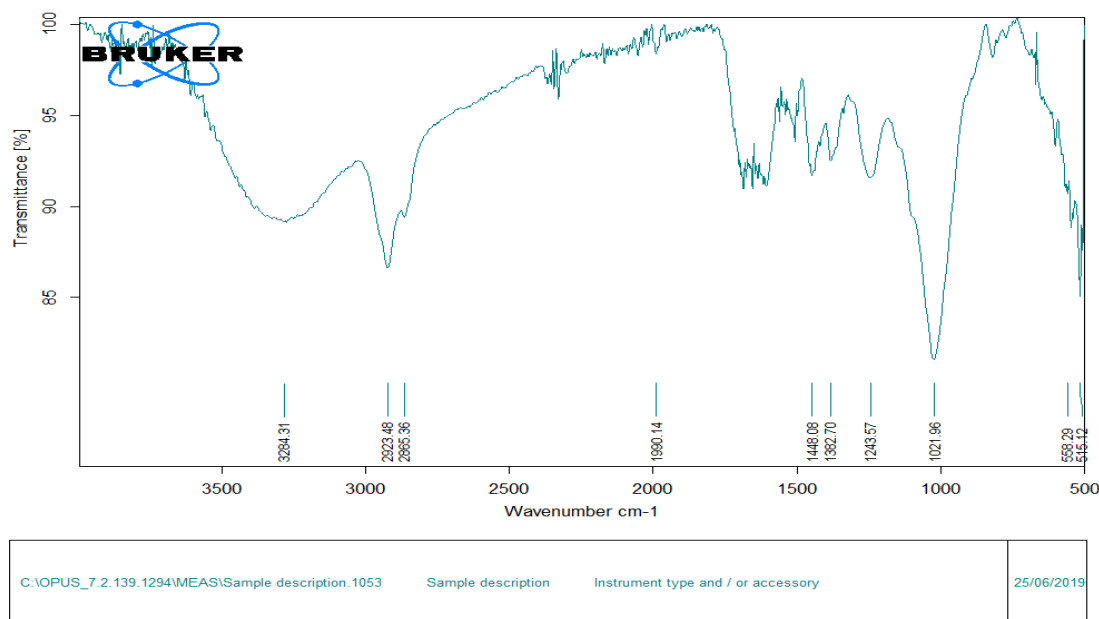


Figure II.1 Spectre IR de la résine naturelle (cônes du pin d'Alep).

Tableau II.1 Bandes caractéristiques de matériau naturelle (cônes du pin d'Alep) en IR

Absorption (ν cm ⁻¹)	Bande d'absorption (cm ⁻¹)
ν_{OH}	3264,31
ν_{C-H} Aromatique Aliphatique	2923,69 cm ⁻¹ Elongation 2865,35 cm ⁻¹ Elongation
$\nu_{C=C}$	1650
ν_{C-O}	1021,96

II.2 Etude de la fixation de bleu brillant par les cônes du pin d'Alep :

Dans le but d'identifier la nature de la liaison existante entre les cônes du pin d'Alep, une caractérisation spectroscopique IR s'avère nécessaire

Les principales bandes des cônes du pin d'Alep –Bb sont montrés par la figure II.2 du spectre est données sur tableau II.2 :

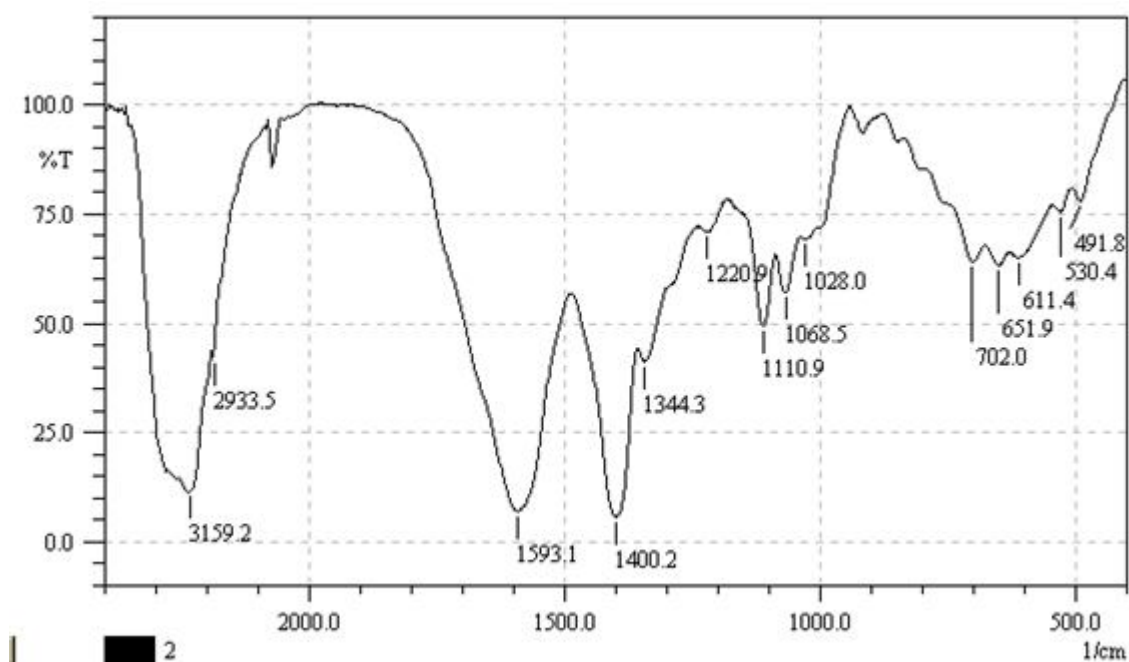


Figure II.2: Spectre IR des cônes du pin d'Alep –Bb.

Tableau II.2: Bandes caractéristiques des cônes du pin d'Alep-Bb en IR

Absorption ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Bande d'absorption
$(\nu_{\text{OH}} ; \nu_{\text{N-H}})$	3100cm^{-1} - 3500 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique Aliphatique	2933.5 cm^{-1} Elongation 2850.19 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1593.1 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-O}}$	1068.5 cm^{-1}

✚ augmentation de l'intensité de la bande ν_{OH} dans l'intervalle de $[3000 \text{ à } 3500 \text{ cm}^{-1}]$ à cause de la fixation du colorant d'où une création d'une nouvelle liaison pin d'Alep- BP, l'apparition des nouvelles bandes caractéristique dans l'intervalle $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ correspondant toujours à la même liaison due à la grande capacité de fixation de notre matériau.

III Courbe de balayage et d'étalonnage de Bleu brillant R250:

III.1 Courbe de balayage :

Pour mesurer l'absorbance, nous avons besoin d'abord de longueur d'onde maximale qui apparait dans la courbe de balayage (Figure III.1).

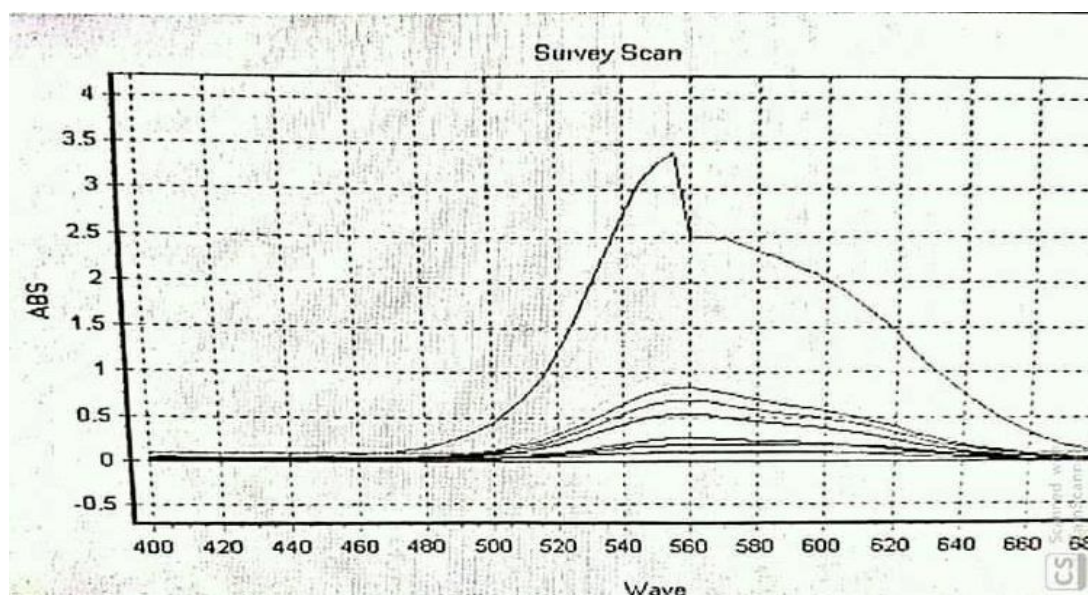


Figure III.1: courbe de balayage de Bleu brillant R 250.

La longueur d'onde maximale obtenue pour mesurer les absorbances dans notre travail c'est $\lambda_{\max}=550$ nm.

III.2 Courbe d'étalonnage :

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique qui consiste à mesurer l'absorbance (ou la densité optique) d'une substance chimique donnée en solution. Pour calculer la concentration de Bb dans les échantillons, on utilise une courbe d'étalonnage. Cette courbe est établie pour tracer une droite d'absorbance en fonction de concentrations connues de bleu brillant, puis l'équation linéaire de cette droite est utilisée pour le calcul de la concentration inconnue d'une solution de Bb donnée.⁴

- La courbe d'étalonnage de Bb a été réalisée comme suit :

⁴ Ibrahim Hanane, Ouazine Yasmina .Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym .Master en Génie chimique.Univ de Béjaia 2014 23p.

Partie experimentale

Nous avons préparées une solution mère de Bb (10^{-3}) dans 500ml d'eau distillée à partir des solutions mer et par la dilution on a préparées des solutions filles de concentration 5 ; 10 ; 25 ; 30 ; 40 et 50 (mg/l).

Après on mesure l'absorbance des solutions réalisées par spectrométrie à une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm.

- nous traçons la courbe $Abs=f(C)$.

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration optimale du polluant est représentée dans la figure suivante :

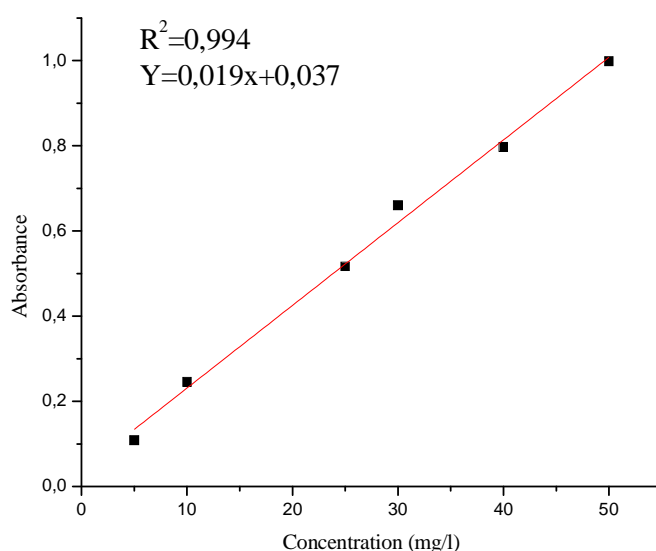


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu brillant R250.

- ✚ La courbe ci-dessus figure III.2 est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer Lambert est vérifiée.
- ✚ on remarque que la valeur de concentration qui sera utilisée le long de cette étude est de 3×10^{-5} M (24.78mg /l) appartenant à la droite.

IV. Etude cinétique :

Afin d'optimiser les conditions de fixation du colorant, les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

IV.1 Effet de la vitesse d'agitation et du temps de contact:

On mélange 0.025g de notre résine(les cônes) avec 5ml de solution de Bb (3×10^{-5} M) et on agite pour des différents temps de 5 à 120 min. Après on mesure l'absorbance à une longueur d'onde 550nm).

IV.1.1 Effet de la vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation a un effet prépondérant sur la rétention des polluants ; pour ce faire, nous avons choisi trois vitesses. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 5 jusqu'à 120 minutes avec une masse d'adsorbant de 0,025 g.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :

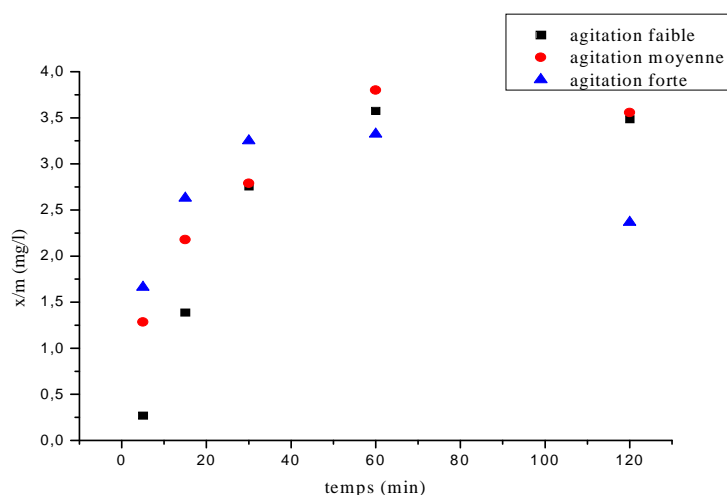


Figure IV.1: Effet de vitesse d'agitation de Bb par les cônes du pin d'Alep [pH =6.26 ; température ambiante (T=25°C)]

✚ L'agitation moyenne nous a donnée un rendement maximum de 76,63.% après 60 minutes d'agitation. Une agitation faible, défavorise la rétention de cet effluent.

IV.1.2 Effet de temps de contact :.

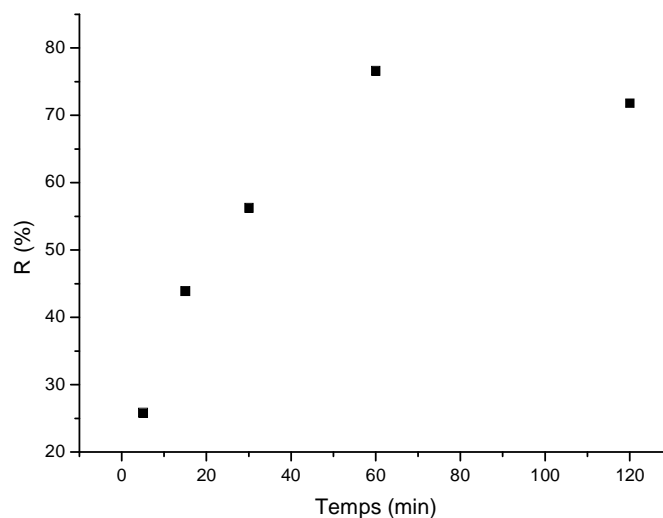


Figure IV.2 : Effet de temps par agitation moyenne de fixation de Bb sur les cônes du pin d'Alep [pH =6.26 ; température ambiante (T=25°C)]

La courbe cinétique représentée sur la figure IV.2 montre que la quantité du colorant fixé augmente rapidement durant la première minute (la quantité en colorant introduite est adsorbée de 76.63%), puis s'atténue avant d'atteindre un plateau, celui-ci permet de déterminer la capacité maximale de fixation.

Les figures montrent que l'équilibre cinétique est atteint ; l'adsorption de Bb par les cônes du pin d'Alep représente une allure caractérisée par une agitation et un temps de contact de 60 minutes. C'est ce temps de contact qui sera fixé pour la suite de l'étude.

IV.2 Effet de concentration :

On mélange 0.025g notre produit (les cônes du pin d'Alep) avec 5ml de solution de Bb à différentes concentrations et on agite (agitation moyenne) pendant 60 minutes. Après on mesure l'absorbance à une longueur d'onde (550nm). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante

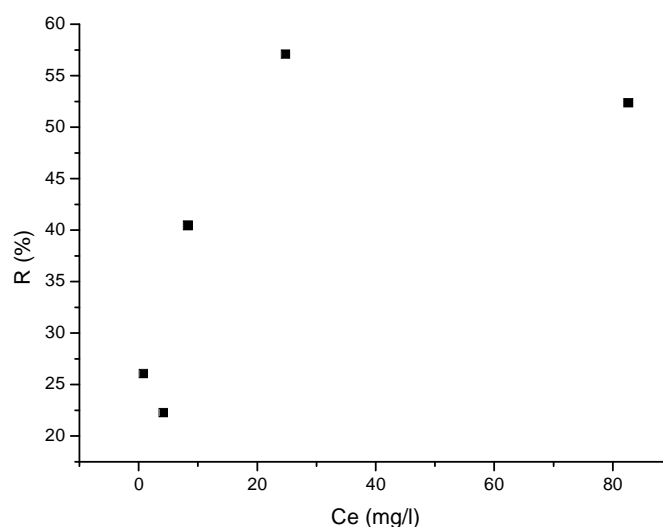


Figure IV.3: Effet de concentration de bleu brillant par les cônes du pin d'Alep ($T=20^{\circ}\text{C}$).

✚ D'après la figure précédente, nous remarquons une élévation de la quantité adsorbée, qui correspond à une concentration de 3×10^{-5} ($R=56.66\%$).

IV.3 Effet de masse du support :

On mélange 5ml de solution de Bb avec différentes masses de notre matériau (les cônes pin d'Alep) et on agite (agitation moyenne) pendant 60 minutes. Avec les mêmes conditions opératoires on mesure l'absorbance. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

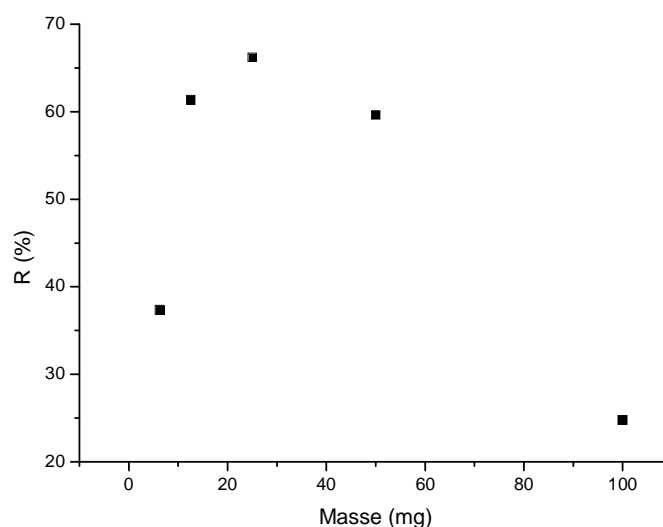


Figure IV.4.: Effet de la quantité des cônes du pin d'Alep sur le colorant Bb (T=23°C).

- ✚ La masse de l'adsorbant affecte la rétention, c'est pour cela que nous avons étudié ce paramètre. Nous avons choisi trois masses du support, ce qui nous a donné les résultats ci-dessus ; Le rendement maximum de 66.22 % est obtenu avec 0.025 g de support ;
- ✚ L'adsorption du colorant Bb sur les cônes du pin d'Alep est favorable à cette quantité.

IV.4 Effet de pH :

1-préparation des solutions du colorant Bb à différentes pH :

Le pH de la solution de Bb a été ajusté à des valeurs allant de (01 ; 03 ; 05 ; 06 ; 08) par addition d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) pour diminuer le pH et par la base hydroxyde de sodium (NaOH) pour augmenter le pH.

- On mélange 0.025g de notre substrat (les cônes du pin d'Alep) avec 5ml de solution de Bb (3×10^{-5}) à différent pH et on fixe le temps de contact et l'agitation. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.

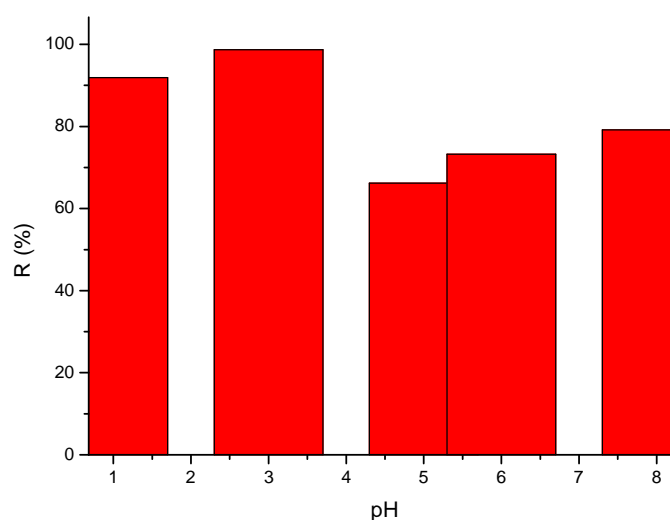


Figure IV.5 : Effet de pH de Bb par les cônes du pin d'Alep($T=21^{\circ}\text{C}$).

✚ On remarque un rendement élevée de 98.72 % à un $\text{pH}=3$, donc notre expérience est favorable dans un milieu moyennement acide.

IV.5 Effet de température :

On mélange 0.025g de notre adsorbant (les cônes du pin d'Alep) avec 5ml de solution de $\text{Bb}(3 \times 10^{-5})$ à différentes températures avec les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.

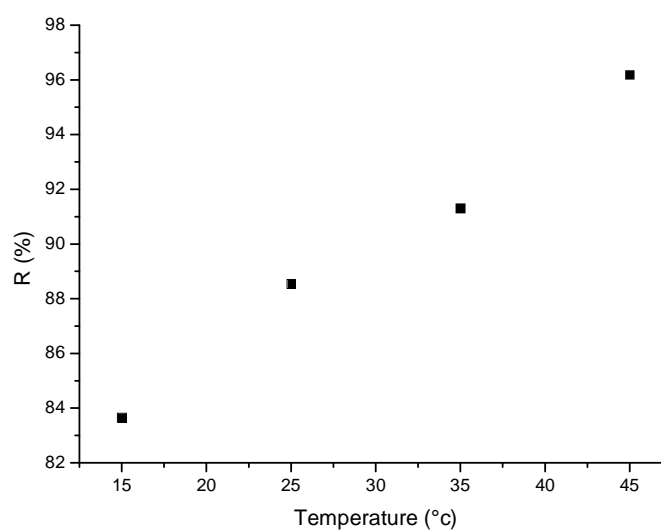


Figure IV.6: Effet de température de Bb par les cônes du pin d'Alep

✚ On conclut que l'allure représente un rendement élevée de 96.17% à une température de 45°C.

✚ V. Isothermes d'adsorption :

V.1 Type d'isotherme:

L'isotherme d'adsorption a été réalisé en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration équivalente de la solution à pH= 6.26 a une température ambiante.

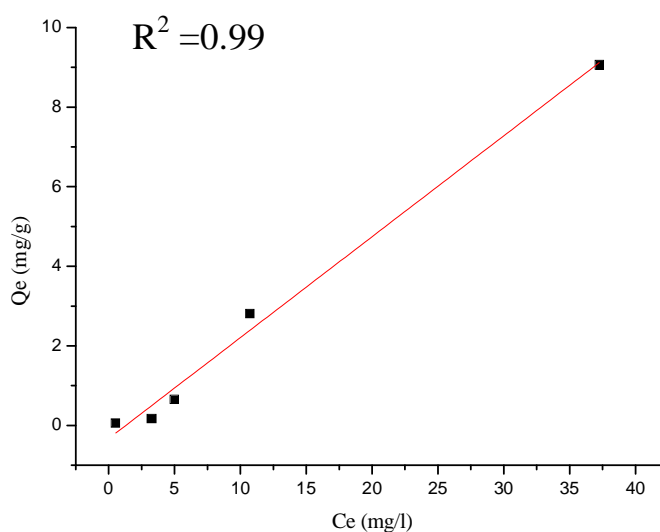


Figure V.1.: Isotherme d'adsorption de Bb par les cônes du pin d'Alep à ($m = 25$ mg, agitation : moyenne, granulométrie = 500 μ m).

Tableau III.1 : type d'isotherme trouvé représentée par la figure V.1

Figure	V.1
Type d'isotherme	C

V.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :

V.2.1 Modelé de FREUNDLICH :

La modélisation des isotherme d'adsorption de Bbsur les cônes du pin d'Alep par le modelé de FREUNDLICH, a été réalisée avec la forme linéarisée $\text{Log } Q_e = f(\text{log } C_e)$

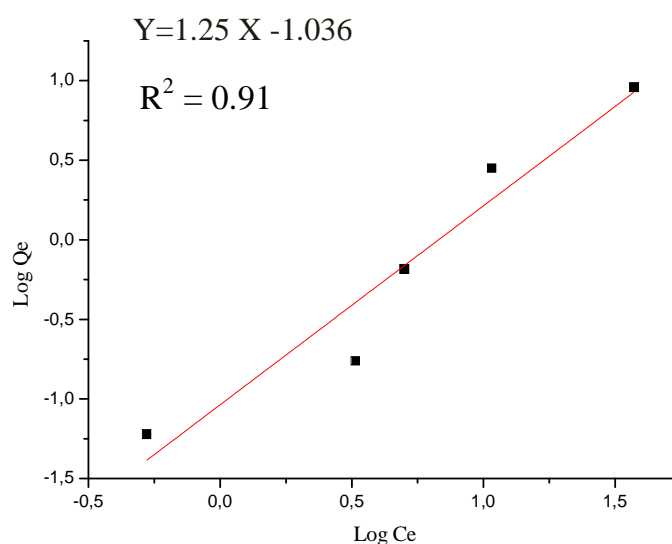


Figure V.2:isotherme de freundlich appliquée à l'adsorption de Bbsur les cônes du pin d'Alep

V.2.2 Modelé de LANGMUIR :

La modélisation des isotherme d'adsorption de Bb sur les cônes du pin d'Alep par le modelé de LANGMUIR, a été réalisée avec la forme linéarisée $1/Q_e = F(1/ C_e)$

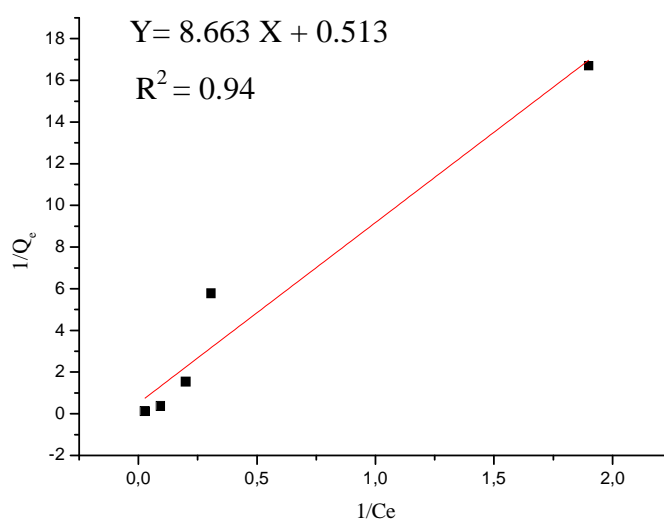


Figure V.3: isotherme de langmuir appliquée à l'adsorption de Bb sur les cônes du pin d'Alep

Les deux modèles sont applicables dans les conditions choisies.

VI. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques ; la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption sont déterminées graphiquement.

En traçant $\ln k_d = f(1/T)$

Où: $-\Delta H/R$ est la pente et $\Delta S/R$ l'ordonnée à l'origine.

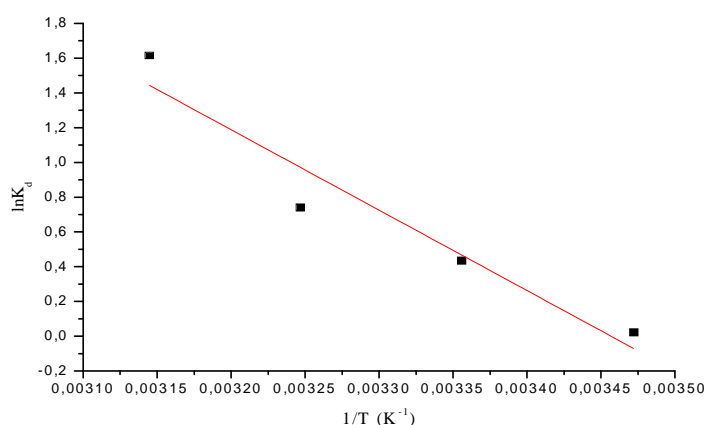


Figure VI.1: courbe de van't Hoff de Bb adsorbé par les cônes du pin d'Alep,
 $C_0 = 24.78 \text{ (mg/l)}$

Partie expérimentale

La courbe de la Figure VI.1 est une droite de l'équation $\ln K_d = -4626.6 (1/T) + 16$

Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques.

Tableau IV.1: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant Bb sur les cônes du pin d'Alep

T (K)	288	298	308	318
ΔG (KJ.mol ⁻¹)	-0.0542	-1.0765	-1.8971	-4.2746
ΔS (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.1331			
ΔH (KJ.mol ⁻¹)	38.4933			

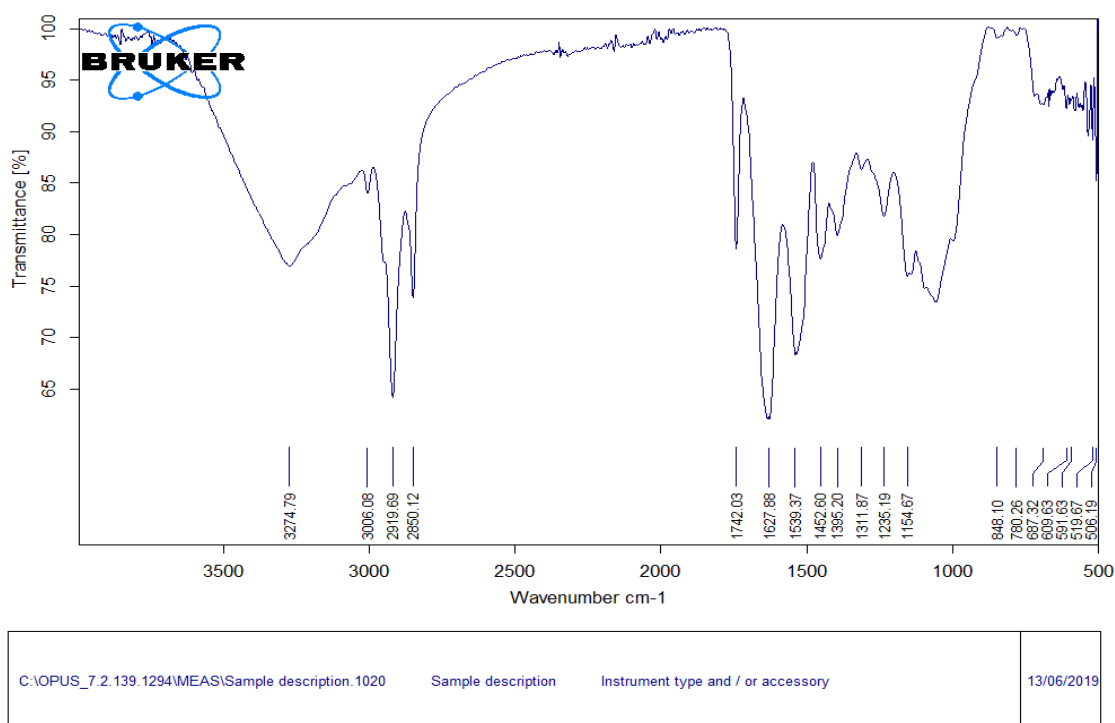
- ✚ La valeur calculée de l'enthalpie est positive, $\Delta H > 0$ indiquant que l'adsorption de Bb sur les cônes du pin d'Alep est un processus endothermique.
- ✚ La valeur de l'entropie est positive ($\Delta S > 0$) pour les différentes températures étudiées indiquant l'adsorption de Bb par les grains du pin d'Alep est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface des cônes sont organisées d'une façon aléatoire).
- ✚ la valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures étudiées est inférieure à zéro ($\Delta G < 0$) ce qui prouve que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables.

B. Etude de la fixation de Bleu brillant R250 Par les grains du pin d'Alep :

I. Caractérisation par spectroscopie IR :

I.1 Analyse spectroscopie infrarouge(IR) de la rétention de Bleu brillant par les grains du pin d'Alep :

Le spectre IR dans la figure I.1 montre des bandes d'absorption caractéristiques de la substance naturelle (grains du pin d'Alep), et leurs attributions sont représentées dans le tableau suivant :



Seite 1 von 1

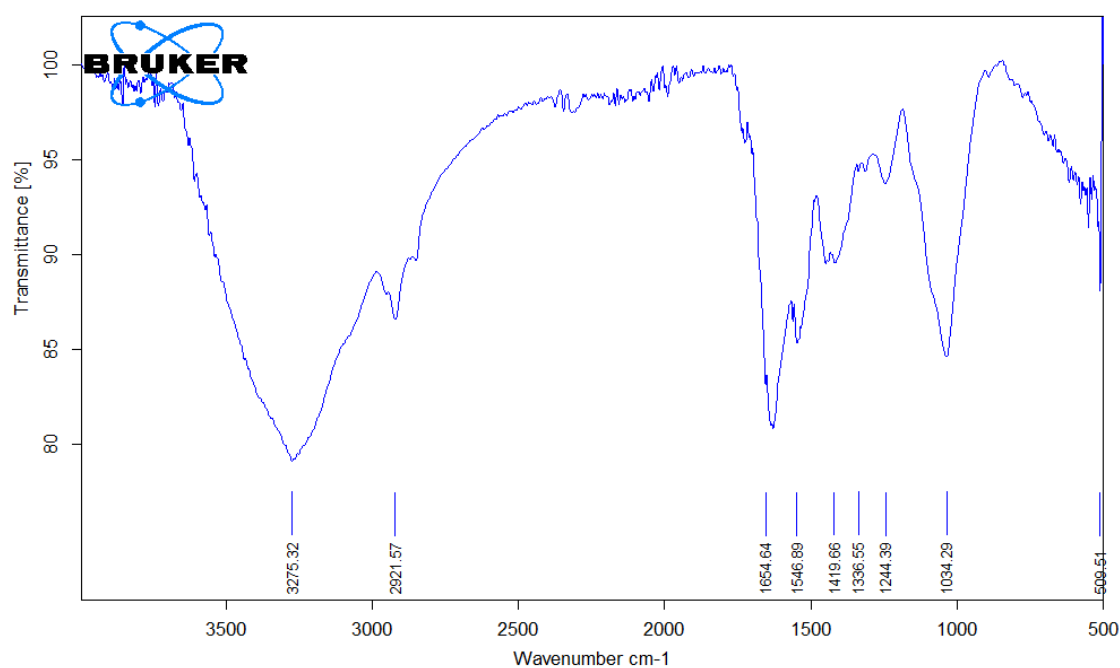
Figure I.1: Spectre IR de la substance naturelle (grains du pin d'Alep)

Partie expérimentale

Tableau I.1 Bandes caractéristiques de la substance naturelle (grains du pin d'Alep) en IR

Absorption (ν cm ⁻¹)	Attribution
3274.79	OH d'acide
2919.69	C-H aromatique
2850.2	C-H aliphatique
1742.03	C=O carbonyle
1627.88	C=C
1154.67	C-O

I.2 Etude de la fixation de Bleu brillant par les grains du pin d'Alep :



C:\OPUS_7.2.139\MEAS\Sample description.1055

Sample description

Instrument type and / or accessory

25/06/2019

Seite 1 von 1

Figure I.2: Spectre IR de grains du pin d'Alep –Bb

Partie expérimentale

La bande large entre 3274.79 cm^{-1} qui correspond à la fonction (-OH) elle est attribuable à la présence d'acide carboxylique.

La position de la bande d'absorption à 3006.08 cm^{-1} qui correspond à la présence -OH d'alcool

La présence de la bande d'absorption vers 1742.03 cm^{-1} qui correspond la vibration de la liaison C=O d'acide carboxylique.

Tableau I.2 : Bandes caractéristiques des grains du pin d'Alep –Bb en IR

Absorption (ν)	Bande d'absorption
ν_{OH} d'acide	3275.32 cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatique	2921.57 cm^{-1} Elongation
$\nu_{\text{C=C}}$	1654.64 cm^{-1}
$\nu_{\text{C=O}}$	1034.29 cm^{-1}

📊 Le spectre IR Des grains du pin d'Alep en présence de l'ion bleu brillant à montée une fixation de ce dernier par l'apparition d'une nouvelle liaison représentée par une augmentation de la bande $\nu_{\text{O-H}}$ de 3275.32 cm^{-1} et diminution de l'intensité de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ 1742.03 due à la présence de phénomène d'adsorption du BP par l'adsorbant utilisé

II. Etude cinétique :

II.1 Effet de nombre d'agitation et du temps de contact:

On mélange 0.025g de notre résine (les grains du pin d'Alep) avec 5ml de solution de Bb (3×10^{-5} M) et on agite pour des différents temps de 5 à 120 min. Après on mesure l'absorbance à une longueur d'onde 550nm.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et la figure suivante.

II.1.1 Effet de la vitesse d'agitation :

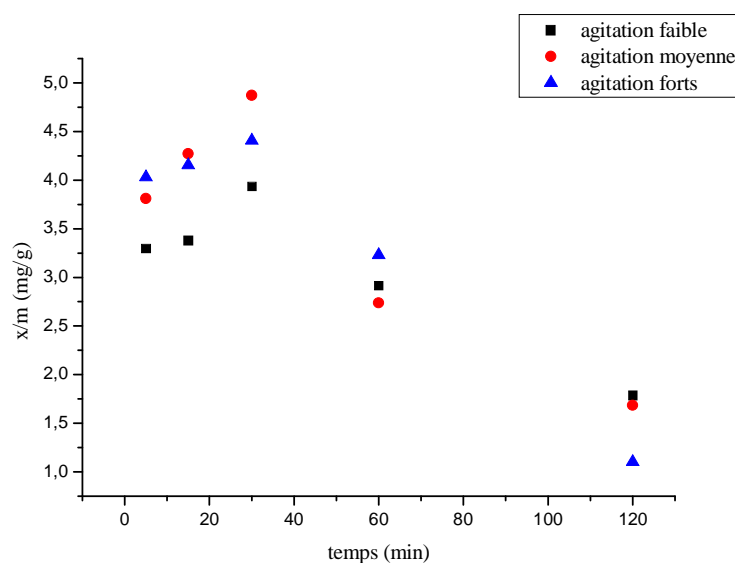


Figure II.1: Effet de temps et d'agitation de Bb par les grains du pin d'Alep [pH = 7.2 ; température ambiante (T=24°C)].

✚ L'agitation moyenne nous a donnée un rendement maximum de 98,30% après 30 minutes d'agitation. Une agitation forte, défavorise la rétention de cet effluent.

II.1.2 Effet de temps de contact :

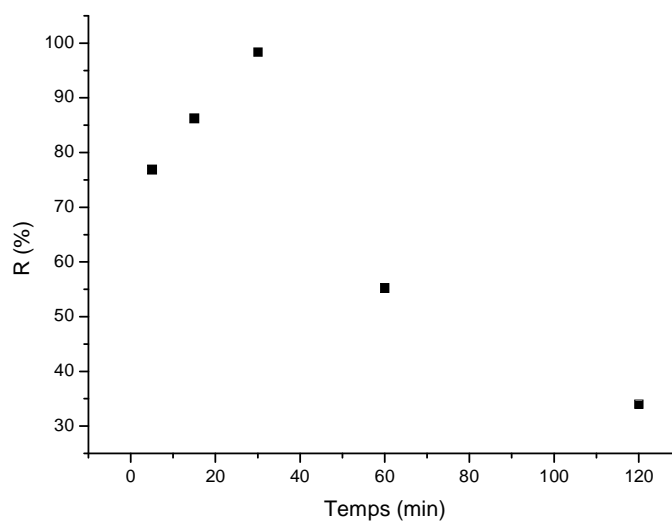


Figure II.2 : Effet de temps par agitation moyenne de bleu Bb par les grains du pin d'Alep [pH =7,2 ; température ambiante (T=24°C)]

La figure montre que la cinétique de l'adsorption de Bb par les grains du pin d'Alep représente une allure caractérisée par une agitation moyenne et un temps de contact de 30 minutes.

II.2 Effet de concentration :

On mélange 0.025g notre produit (les grains du pin d'Alep) avec 5ml de solution de Bb à différentes concentrations et on agite (agitation moyenne) pendant 30 minutes. Après on mesure l'absorbance à une longueur d'onde (550nm). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.

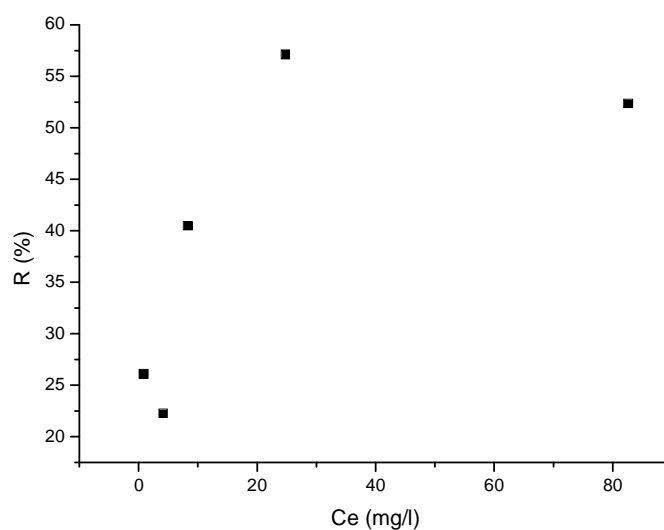


Figure II.3 : Effet de concentration de Bb par les grains du pin d'Alep (22 °C).

✚ D'après la figure précédente, nous remarquons une élévation de la quantité adsorbée, qui correspond à une concentration de 3×10^{-5} (R=57.10%).

II.3 Effet de masse d'adsorbant:

On mélange 5ml de solution de Bb avec différentes masses du substrat (les grains pin d'Alep) et on agite (agitation moyenne) pendant 60 minutes. Avec les mêmes conditions opératoires on mesure l'absorbance. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

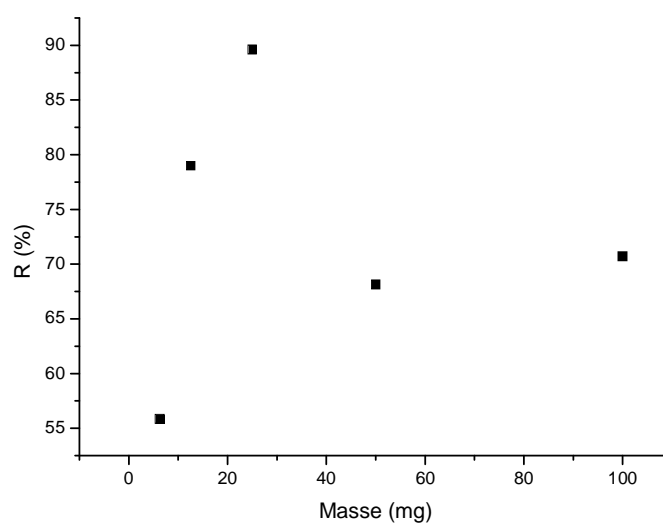


Figure. II.4: Effet de masse des grains du pin d'Alep sur le Bb (T=25°C).

- ✚ L'adsorption du colorant de Bb sur les grains du pin d'Alep est favorable à une masse = 0.025g.

II.4 Effet de pH :

1-préparation des solutions de Bleu brillant à différentes pH :

Le pH de la solution de Bba été ajusté à des valeurs allant de (01 ; 03 ; 05 ; 06 ; 08) par addition d'acide chlorure HCl (0.1N) pour diminué le pH et par la base de hydroxyde de sodium (NaOH) pour augmenter le pH.

- On mélange 0.025g de notre matériau (les grains du pin d'Alep) avec 5ml de solution de Bb à différent pH et on fixant le temps de contact et l'agitation. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.

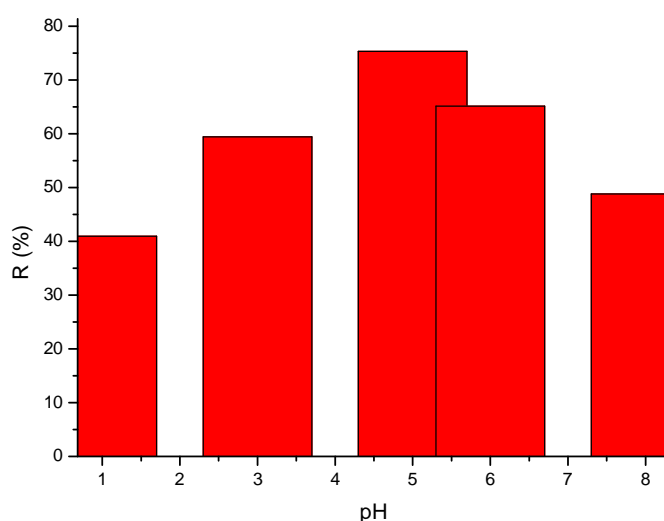


Figure II .5 : Effet de pH de Bb par les grains du pin d'Alep (T=29°C)

- ✚ On remarque un rendement élevée de 75.36 % à un pH=5, donc notre expérience est favorable dans un milieu acide.

II.5 Effet de température :

On mélange 0.025g de notre adsorbant (les grains du pin d'Alep) avec 5ml de solution de Bb (3×10^{-5}) à différentes températures avec les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous.

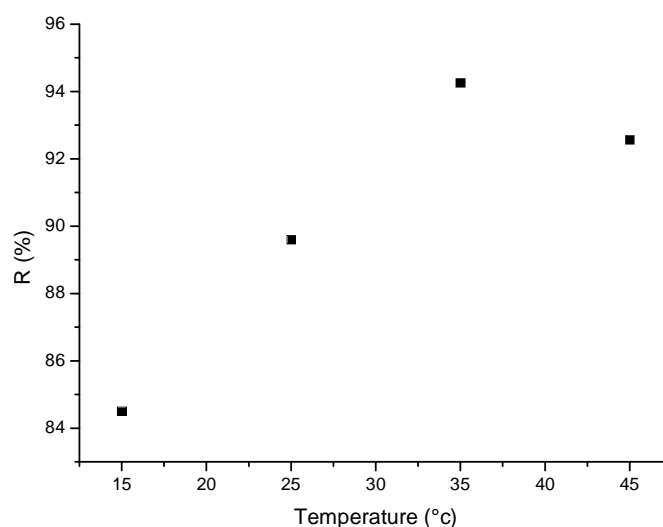


Figure II.6: Effet de la température de Bb par les grains du pin d'Alep

✚ On conclut que l'allure représente un rendement élevée de 94.26% à une température de 35°C.

✚ III Isothermes d'adsorption :

III.1 Type d'isotherme:

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration équivalente de la solution à pH= 7.2 et à une température ambiante.

Pour connaître le modèle qui décrit mieux l'adsorption d'ion positif sur une surface, il suffit de tracer les courbes Q_e en fonction de $[C_e]$ et déterminer les paramètres correspondants.

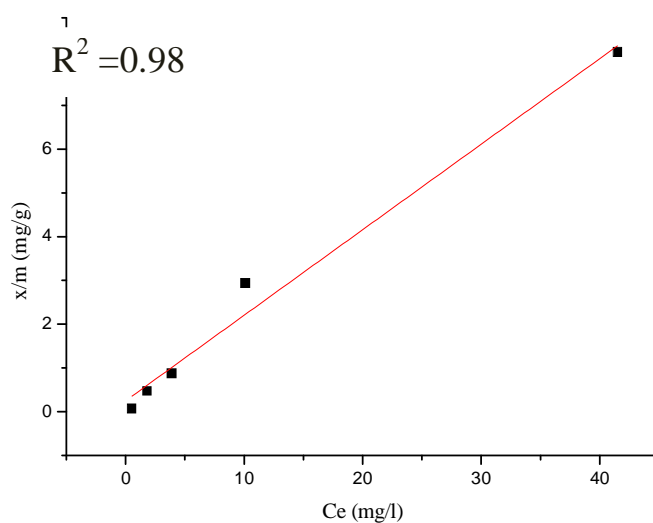


Figure.III.1: Isotherme d'adsorption de Bb par les grains du pin d'Alep à 35°C (m= 25mg, agitation moyenne , granulométrie = 1 mm).

Tableau III.1: type d'isotherme trouvé représenté par la figure VI.9

Figure	III.1
Type d'isotherme	C

III.2 Modélisation des isothermes d'adsorption :

III.2.1 Modelé de FREUNDLICH :

La modélisation des isotherme d'adsorption de Bb sur les grains du pin d'Alep par le modelé de FREUNDLICH, a été réalisée avec la forme linéarisée $\text{Log } Q_e = F(\text{log } C_e)$

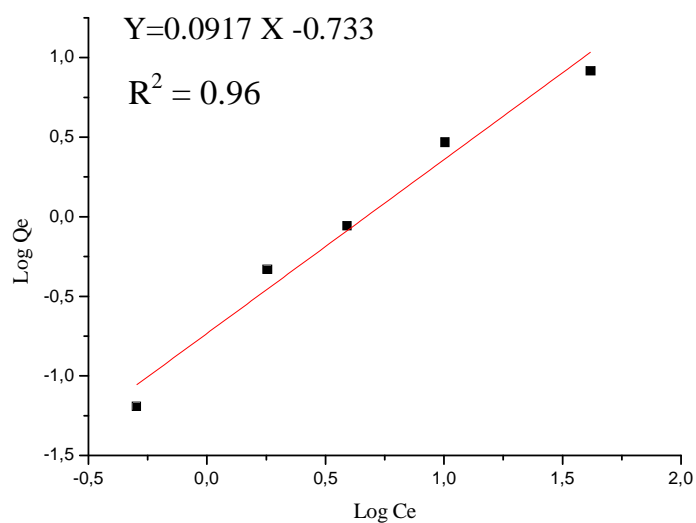


Figure III.2: isotherme de freundlich appliquée à l'adsorption de Bb sur les grains du pin d'Alep

III.2.2 Modelé de LANGMUIR :

La modélisation des isotherme d'adsorption de Bb sur les grains du pin d'Alep par le modelé de LANGMUIR, a été réalisée avec la forme linéarisée $1/Q_e = F(1/C_e)$

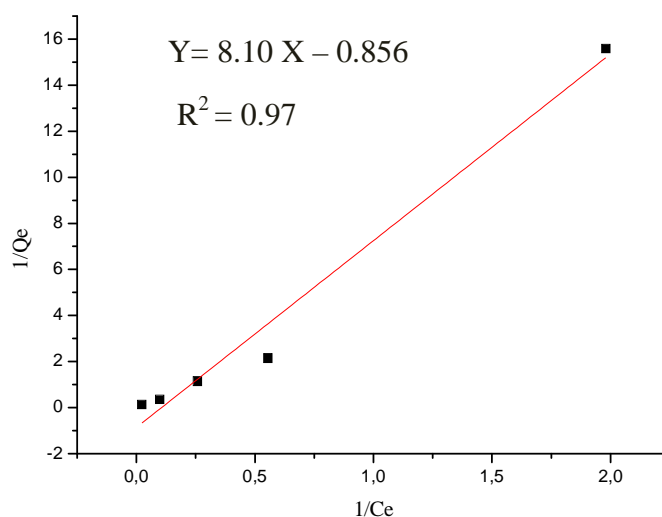


Figure III.3: isotherme de Langmuir appliquée à l'adsorption de Bb sur les grains du pin d'Alep

Partie expérimentale

✚ D'après les deux courbes obtenues, on remarque que le coefficient de linéarité $R^2=0.96$ pour le modèle de Langmuir et $R^2=0.97$ pour celui de Freundlich, on peut dire que les deux modèles de Langmuir et celui de Freundlich sont adéquats pour décrire ce phénomène d'adsorption.

IV. Étude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques ; la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption sont déterminées graphiquement.

En traçant $\ln K_d = f(1/T)$

Où : $-\Delta H/R$ est la pente et $\Delta S/R$ l'ordonnée à l'origine.

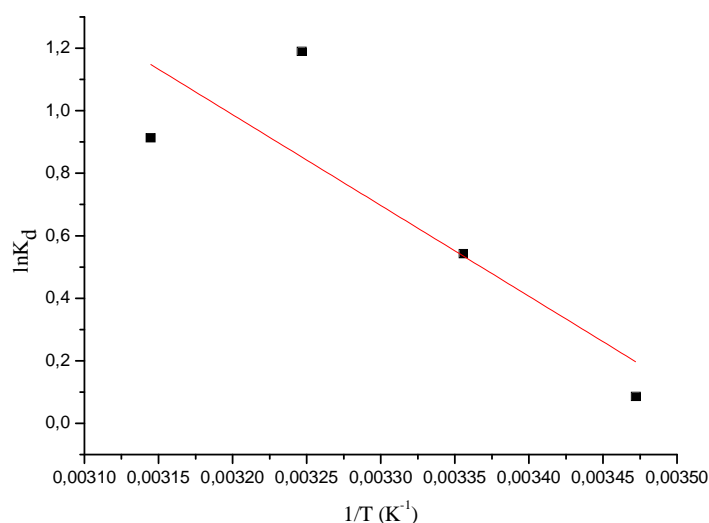


Figure VI.1 : courbe de van't Hoff de Bb adsorbé par les grains du pin d'Alep, C
=24.78 (mg/l)

Tableau VI.1 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Bb par les grains du pin d'Alep :

T (K)	288	298	308	318
$\Delta G \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$	-0.2062	-1.3470	-3.0497	-2.4140
$\Delta S \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$	0.0855			
$\Delta H \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$	24.1667			

Partie expérimentale

- ✚ La valeur calculée de l'enthalpie est positive, $\Delta H > 0$ indiquant que l'adsorption de Bb sur les grains du pin d'Alep est un processus endothermique.
- ✚ La valeur de l'entropie est positive ($\Delta S > 0$) pour les différentes températures étudiées indiquant que l'adsorption de Bb par les grains du pin d'Alep est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface des grains sont organisées d'une façon aléatoire).
- ✚ la valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures étudiées est inférieure à zéro ($\Delta G < 0$) ce qui prouve que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons à la dépollution de l'eau de colorant bleu brillant R250 par des substances naturelles les grains et les cônes du pin d'Alep qui possèdent des groupements fonctionnels responsable à la fixation de nos polluants.

Les résultats obtenus confirment que nos adsorbants ont des capacités de la rétention des polluants toxiques avec des taux d'adsorption variable dépendants du colorant considéré

Dans le but d'identifier la nature de la liaison existante entre les cônes ; les grains de pin d'Alep et le colorant bleu brillant une caractérisation spectroscopique IR s'avère nécessaire on observe une augmentation de l'intensité de la bande ν_{OH} dans l'intervalle $[3000 \text{ à } 3500 \text{ cm}^{-1}]$ à cause de la fixation du colorant d'où une création d'une nouvelle liaison pin d'Alep- BP, l'apparition des nouvelles bandes caractéristique dans l'intervalle $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ correspondant toujours à la même liaison due à la grande capacité de fixation de notre matériau. Le spectre IR Des grains du pin d'Alep en présence de l'ion bleu brillant à montée une fixation de ce dernier par l'apparition d'une nouvelle liaison représentée par une augmentation de la bande ν_{O-H} de 3275.32 cm^{-1} et diminution presque disparition de l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ 1742.03 due à la présence de phénomène d'adsorption du BP par l'adsorbant utilisé, de point de vu quantitative l'optimisation de l'influence sur l'adsorption de différents paramètres telque, l'effet d'agitation ; l'effet de temps de contact ; l'effet de concentration ; l'effet du masse du support ; l'effet de pH et l'effet de température.

Favorisant l'adsorption de ce colorant par les cônes et les grains du pin d'Alep ces paramètres ont conduit aux résultats suivants :

- Pour les cônes : temps de contact optimisé à 60 min ; agitation moyenne ($R = 76.63\%$) , concentration du colorant : 24.78 mg/l ($R = 56.66\%$) ,masse d'adsorbant : 0.025g ($R = 66.22\%$), l'adsorption est favorable en milieu moyennement acide pH=3 et à une température de 45°C ($R = 96.17\%$).

L'isotherme d'adsorption du Bleu brillant R250 sur les cônes du pin d'Alep est de type C selon la classification de Gill et AL .

Conclusion générale

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du Bleu brillant sur les cônes du pin d'Alep est endothermique, la variation d'enthalpie d'adsorption $\Delta H = 38.4933$ kJ/mol montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.

La valeur de l'entropie est positive ($\Delta S > 0$) est accompagnée par un désordre du milieu (les molécules de colorant adsorbées sur la surface des cônes sont organisées d'une façon aléatoire).

La valeur de l'enthalpie libre est inférieure à zéro ($\Delta G < 0$) ce qui prouve que le processus d'adsorption sur les substances étudiée, se fait avec des réactions spontanées et favorables.

➤ Pour les grains le temps de contact est de 30 min avec une agitation moyenne ($R = 98.30\%$), concentration du colorant est de 24.78 mg/l ($R = 57.10\%$), masse d'adsorbant de 0.025 g (89.59%) et l'adsorption est favorable en milieu acide pH=5 à température de 35°C ($R = 94.26\%$). L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du bleu brillant R250 sur les cônes du pin d'Alep est endothermique, la variation d'enthalpie d'adsorption $\Delta H = 24.1667$ kJ/mol montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur de l'enthalpie libre est inférieure à zéro ($\Delta G < 0$) impliquant que le processus d'adsorption sur les substances étudiée, se fait avec des réactions spontanées et favorables.

Résumé

Le présent travail touche le problème de la pollution hydrique par des polluants toxique tels que le colorant bleu brillant R250. Dans cette étude nous contribuons à l'élimination de ce dernier, suggérant l'utilisation des composés naturels (les cônes et les grains du pin d'Alep) par l'application d'une technique d'adsorption avec la variation des différents paramètres physico-chimiques tels que l'agitation ; le temps de contact ; la concentration d'adsorbat, ;la masse du substrat ;le pH initial et la température afin d'optimiser les meilleures conditions de rétention.

Mots clés : pollution hydrique, adsorption, polluants toxiques (bleu brillant R250), les cônes et grains du pin d'Alep

ملخص

هذا العمل يخص مشكلة تلوث المياه الناتجة عن الملوثات السامة مثل الملون الأزرق اللامع. في هذه الدراسة نساهم في القضاء على هذا الأخير، وذلك باقتراح استخدام مركبات طبيعية (ثمار وبذور الصنوبر الحلبي عن طريق تقنية الإدمصاص مع تغيير عدة معلمات فيزيائية-كيميائية مختلفة مثل التحريك ؛ ووقت التحريك ؛ تركيزا لمكثف ، كتلة المكثف ، درجة الحموضة و درجة الحرارة وذلك للحصول على أفضل شروط الاحتفاض. الكلمات المفتاحية : تلوث المياه، الإدمصاص، الملوثات السامة (الملون الأزرق اللامع) ثمار وحبوب الصنوبر

Abstrat

This work addresses the problem of water pollution by toxic pollutants such as the brilliant blue dye R250. In this study we contribute to the elimination of the latter, suggesting the use of naturals compounds (cones and grains of Aleppo pine) by applying an adsorption technic with the variation of different physico-chemical parameters such as agitation; contact time; adsorbate concentration ; the mass of the substrat ; initial pH and the temperature to optimize the best retention conditions.

Key words: water pollution, adsorption, toxic pollutants (bright blue R250), cones and grains of Aleppo pine.