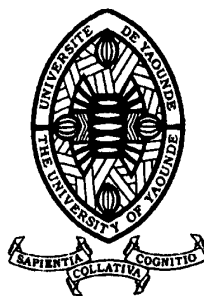


REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I
HIGHER TEACHER TRAINING COLLEGE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ETUDE DE L'ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA POZZOLANE EN MILIEU AQUEUX: CAS DU CRISTAL VIOLET

Mémoire présenté et soutenu publiquement
en exigence des conditions requises pour l'obtention du Diplôme de
Professeur de l'Enseignement Secondaire deuxième grade (DI.P.E.S II)

Par :

MOFFO FOSSO
Raïssa
Licencié ès sciences

Sous la direction
Pr. Charles FON ABI
Maître de conférences

Année Académique
2015-2016





AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : biblio.centrale.uyi@gmail.com

WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: biblio.centrale.uyi@gmail.com

**ETUDE DE L'ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA POUZZOLANE EN MILIEU
AQUEUX: CAS DU CRISTAL VIOLET**

DEDICACE

Je dédie très affectueusement ce travail :

A mes chers parents, M. FOSSO Roger et Mme FOSSO née NGAFFO Julienne

Et à mon fiancé TAMOFFO TCHIO Alain

CERTIFICATION

Je soussigné, **Pr. FON ABI Charles**, certifie que les travaux effectués par l'étudiant **MOFFO FOSSO Raïssa**, matricule **11Y179**, portant sur **L'ETUDE DE L'ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA POUZZOLANE : CAS DU CRISTAL VIOLET**, sont ses propres travaux et qu'ils ont été réalisés sous ma direction au Laboratoire de Chimie inorganique de L'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé et le laboratoire de chimie physique de l'université de Yaoundé I.

Date :

Charles FON ABI,

Maître de Conférences,

UY1, E.N.S. de Yaoundé, Département de Chimie.

REMERCIEMENTS

Je remercie le **DIEU TOUT PUISSANT** par son fils **JESUS-CHRIST** pour la vie qu'il m'a donnée jusqu'aujourd'hui et pour tous les bienfaits qu'il ne cesse d'opérer dans ma vie et celle de ma famille.

L'ensemble de ce travail a bénéficié du concours de plusieurs personnes que je tiens à remercier. Plus particulièrement, je souhaite exprimer ma reconnaissance et ma gratitude

➤ Au **Pr FON ABI Charles** Chef de Département de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé et Directeur de ce mémoire pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements.

➤ Au **Pr KETCHA Joseph MBADCAM** pour le matériel qu'il a mis à notre disposition.

➤ Au **Dr TIYA DJOWE Antoine**, pour sa disponibilité, ses encouragements et le soutien inconditionnel dont il a fait preuve tout au long de ce travail.

➤ Au Président du jury qui, malgré ses diverses occupations inhérentes et ses hautes responsabilités, a accepté de présider le jury. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus vifs sentiments de très hautes considérations

➤ Aux membres de jury, qui m'ont fait le grand honneur de lire et d'examiner ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sentiments les meilleures et mon humble reconnaissance.

➤ A tout le corps enseignant du département de Chimie Inorganique et organique pour les enseignements dispensés en particulier au **Pr KAPCHE Deccaux, Dr TAMNE Guy** et **Dr MBENE** pour le matériel qu'ils ont mis à ma disposition.

➤ A tous mes aînés de laboratoire, merci pour vos conseils et la facilité avec laquelle vous m'avez permis de m'intégrer au laboratoire.

Mes remerciements vont également à l'endroit de :

➤ Mes parents pour m'avoir donné toute l'attention, le soutien, le réconfort et pour tous les sacrifices consentis pour mon éducation que Dieu vous garde afin de consommer les fruits de l'arbre que vous avez plantez.

➤ Mon fiancé **TAMOFFO TCHIO Alain** pour m'avoir donné toute l'attention, le réconfort, les encouragements et les conseils qui m'ont permis de persévérer et ne pas baisser les bras.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-------------|
| DEDICACE | ii |
| CERTIFICATION | iii |
| REMERCIEMENTS | iv |
| RESUME | vii |
| ABSTRACT | viii |
| LISTE DES ABREVIATIONS | ix |
| LISTE DES FIGURES | x |
| LISTE DES TABLEAUX | xi |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE | 5 |
| I-1 Généralités sur l'adsorption | 6 |
| I-1-1 Adsorption physique (physisorption) | 6 |
| I-1-2 Adsorption chimique (chimisorption) | 7 |
| I-1-3 Mécanisme d'adsorption | 8 |
| I-1-4 Les facteurs influençant l'adsorption | 9 |
| I-1-5 Les isothermes d'équilibre d'adsorption | 11 |
| I-1-6 Modèles cinétiques d'adsorption | 16 |
| I-2- Généralités sur les colorants | 19 |
| I-2-1 Classification des colorants | 19 |
| I-2-2 Cas du cristal violet | 20 |
| I-3 Généralité sur la pouzzolane | 22 |
| I-3-1 Composition | 22 |
| I-3-2 Utilisation | 23 |
| CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES | 24 |
| II-1 Matériels | 25 |
| II-2 Produits chimiques | 25 |
| II-3 Adsorbant | 26 |
| II-3-1 Traitement de la pouzzolane | 27 |
| II-3-2 Caractérisation de la pouzzolane | 28 |
| II-4 Mode opératoire | 29 |

**ETUDE DE L'ADSORPTION DES COLORANTS PAR LA POUZZOLANE EN MILIEU
AQUEUX: CAS DU CRISTAL VIOLET**

| | |
|---|-----------|
| II-4-1 Préparation des solutions | 29 |
| II-4-2 Courbe d'étalonnage du CV..... | 29 |
| II-4-3 Mode opératoire de l'adsorption du cristal violet..... | 30 |
| CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION | 32 |
| III-1 Caractérisation de la pouzzolane | 33 |
| III-1-1 Spectroscopie IRTF | 33 |
| III-1-2 Détermination du point de charge nulle..... | 34 |
| III-2 Influence du pH sur l'adsorption du CV..... | 35 |
| III-3 Influence de la concentration initiale et du temps | 37 |
| III-4 Etude des isothermes d'adsorption..... | 39 |
| III-5 Etude cinétique | 42 |
| III-6 Comparaison des spectres IRTF de la pouzzolane avant et après adsorption..... | 45 |
| INTERETS PEDAGOGIQUES..... | 47 |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... | 49 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 51 |
| ANNEXES..... | 55 |

RESUME

Dans le cadre de ce travail il est question d'étudier l'adsorption du colorant cristal violet en solution aqueuse sur une pouzzolane traitée par un acide. L'influence du temps, du pH et de la concentration initiale sur la cinétique ont été étudiée. Les résultats ont montré que le temps d'agitation est de 80 min et le pH d'adsorption maximale du cristal violet est de 7,5. Les résultats montrent que le pourcentage d'adsorption croît avec la concentration. Trois modèles d'isothermes ont été testés à savoir Langmuir, Freundlich et Tempkin afin de déterminer le type d'isotherme approprié décrivant le mieux les processus mis en jeu. Les résultats montrent que le modèle le plus adéquat est celui de Tempkin. L'analyse des données à travers les modèles cinétiques de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre et de diffusion intra-particulaire a été faite et les résultats montrent que le modèle qui correspond mieux au mécanisme d'adsorption est celui du pseudo second-ordre au vue de ses valeurs du coefficient de corrélation élevées, et que le processus d'adsorption est dominé par la physisorption.

Mots clés : Adsorption, isothermes d'adsorption, cinétique d'adsorption, Cristal violet, pouzzolane traitée.

ABSTRACT

The adsorption of the violet crystal dye on treated pouzzolan with acid in aqueous solution was investigated. The influence of parameters such as, contact time, pH and initial concentration were studied. The observed results show that the contact time is 80 min and the optimal pH of adsorption of violet crystal is 7,5 and that the percentage of adsorption increases with concentration. Three isotherm models used to characterize the adsorption process were Langmuir, Freundlich and Tempkin. The results showed that the Tempkin models described best the adsorption process. Pseudo first order, pseudo second order, and intra particular diffusion kinetics models were used to describe the adsorption mechanism. The kinetic studies, from the correlation coefficient (R^2) show that the adsorption process follows the pseudo second order and that the process of adsorption is controlled by physisorption.

Key words: Adsorption, adsorption isotherm, kinetic adsorption, Crystal violet, treated pouzzolan

LISTE DES ABREVIATIONS

B.E.T : BRUNAUER, EMMET et TELLER

CV : Cristal Violet

DRX : Diffraction aux Rayons X

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier

PCN : point de charge nulle

POZ : pouzzolane

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Nouredine 2008) | 9 |
| Figure 2. Isotherme de type 1 (p représente la pression partielle, p_0 la tension de vapeur du soluté et p/p_0 l'activité ou saturation relative du soluté). | 12 |
| Figure 3. Isotherme de type 2 | 12 |
| Figure 4. Isotherme de type 3 | 13 |
| Figure 5. Isotherme de type 4 | 13 |
| Figure 6. Isotherme de type 5 | 14 |
| Figure 7. Structure du cristal violet | 21 |
| Figure 8. (a) Solide verdâtre de CV ; (b) Solution violette de CV | 26 |
| Figure 9. Aspect physique de la pouzzolane traitée | 27 |
| Figure 10. Courbe d'étalonnage du cristal violet | 30 |
| Figure 11. Spectre IR (à transformée de fourrier) de la POZ traitée avant adsorption | 33 |
| Figure 12. Courbe de détermination du point de charge nulle de la pouzzolane | 35 |
| Figure 13. Schéma explicatif du point de charge nulle (Schreier et al. 2004) | 36 |
| Figure 14. Influence du pH sur l'adsorption du CV | 36 |
| Figure 15. Influence de la concentration initiale et du temps sur l'adsorption du CV | 38 |
| Figure 16. Isotherme d'adsorption du CV sur la pouzzolane | 39 |
| Figure 17. Transformée linéaire du modèle de Langmuir | 40 |
| Figure 18. Transformée linéaire du modèle de Freundlich | 40 |
| Figure 19. Transformée linéaire de Tempkin | 41 |
| Figure 20. Modèle du pseudo-premier ordre | 43 |
| Figure 21. Modèle de pseudo-second ordre | 43 |
| Figure 22. Modèle de diffusion intra particulaire | 44 |
| Figure 23. Spectre IR de la pouzzolane avant (POZ) et après adsorption (POZ + CV) | 46 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1. Différence entre physisorption et chimisorption (Chitour 1981, Ruthven 1984)..... | 8 |
| Tableau 2. Classification chimique et tinctoriale des colorants (Hedi et al. 2011)..... | 20 |
| Tableau 3. Caractéristiques chimiques du CV | 25 |
| Tableau 4. Produits chimiques utilisés | 26 |
| Tableau 5. Absorbance en fonction de la concentration du CV..... | 29 |
| Tableau 6. Récapitulatif des pics IR de la POZ traitée avant adsorption..... | 34 |
| Tableau 7. Valeurs des pH pour la recherche du point de charge nulle de la pouzzolane | 34 |
| Tableau 8. Pourcentage d'adsorption du CV à différentes valeurs de pH | 36 |
| Tableau 9. Influence du temps de contact et de la concentration sur l'adsorption du CV | 37 |
| Tableau 10. Constantes de Langmuir, Freundlich et Tempkin | 41 |
| Tableau 11. Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques | 44 |

INTRODUCTION GENERALE

Nous vivons dans un monde où tout est coloré : les vêtements, les aliments, les produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Aujourd'hui, les colorants synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne (Hedi et al. 2011). L'utilisation massive des colorants synthétiques dans le secteur industriel, peut causer une pollution de l'environnement du fait du rejet de ses effluents dans les rivières (Emna 2011). De ce fait, ils peuvent conduire par voie de conséquence à une destruction importante de la faune et de la flore aquatique.

Il existe plusieurs types de colorant à savoir les colorants synthétiques et les colorants naturels. La majorité des colorants que nous utilisons sont synthétiques et celui qui a le plus attiré notre attention est le cristal violet (CV) du fait de sa diversité d'utilisation à savoir dans l'industrie du textile, du nylon, de teinture, de la laine, du coton et la soie ainsi que pour colorants d'huile, des graisses, cires, vernis, plastiques, papier, cuir, cosmétique et industries alimentaires. Malgré tous ses bienfaits, il est aussi néfaste pour la santé et l'environnement. Il est donc impératif de traiter ces eaux avant leur rejet dans le milieu récepteur. Diverses méthodes ont été utilisées pour traiter les eaux contaminées par le cristal violet à savoir : la coagulation, la nano filtration, la filtration membranaire, la précipitation, l'ozonolyse, la floculation, la sédimentation l'échange ionique, l'osmose réversible, le processus d'oxydation et l'adsorption ((Mohan et al. 2002). Plusieurs travaux antérieurs ont déjà été fait à savoir l'adsorption du cristal violet sur divers adsorbants tels que les plantes, les feuilles, les écorces d'arbres (Satich et al. 2011); les zéolites (Tharcilia et al. 2013) ; les résidus de cendres (Puthiya et al. 2011) ; le charbon actif et l'oxyde de fer (Soheila et al. 2015, Tsakou 2015). Compte tenu du coût très élevé de ces méthodes notre choix c'est portée sur l'adsorption par des matériaux locaux tel

que le basalte, l'argile, la smectite, la pouzzolane. Du fait de leur disponibilité et son coût très abordable nous avons choisi d'utiliser la pouzzolane.

OBJECTIF GENERALE

Pour réussir ce travail nous nous sommes fixés pour objectif de purifier les eaux polluées par le cristal violet tout en valorisant la pouzzolane.

OBJECTIFS SPECIFIQUES

Afin d'atteindre l'objectif spécifique nous nous sommes fixé les objectifs spécifiques suivants :

- Réaliser l'adsorption avec des concentrations d'adsorbat et a des pH différents et estimer à chaque fois la quantité adsorbée.
- Rechercher parmi les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Tempkin celui qui est le plus approprié pour l'adsorption du cristal violet sur la pouzzolane.
- Rechercher parmi le modèle cinétique de pseudo premier ordre, pseudo second- ordre, et diffusion intra particulaire celui qui décrit le mieux l'adsorption du cristal violet sur la pouzzolane.

METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE

Les méthodes que nous utiliserons pour atteindre nos objectifs sont les suivantes :

- Traiter la pouzzolane à l'acide.
- Caractériser la pouzzolane traitée.
- Préparer les solutions pour effectuer l'adsorption.
- Tracer les transformées linéaires des modèles de Freundlich, Langmuir et Tempkin.

- Tracer les transformées linéaires des modèles cinétiques de pseudo premier ordre, pseudo second ordre et de diffusion intraparticulaire.

PLAN

Ce travail s'articulera autour de trois chapitres présentés de la manière suivante :

- le premier chapitre traitera des généralités sur la pouzzolane, le cristal violet et le phénomène d'adsorption.
- Le deuxième quant à lui présentera le matériel, les réactifs et les méthodes expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre fera l'objet des résultats, interprétations et discussions.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

Ce chapitre présente les généralités sur l'adsorption, les isothermes d'adsorption, les modèles cinétiques d'adsorption, les généralités sur le cristal violet et la pouzzolane.

I-1 Généralités sur l'adsorption

C'est en 1881 que le terme adsorption fut proposé pour la première fois par KAYSER afin de différencier une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse (Chitour 1981). L'adsorption à l'interface soluté-solide est un phénomène physique ou chimique par lequel les molécules de gaz ou de liquide appelé adsorbats se fixent sur les surfaces solides appelé adsorbants, à ne pas confondre avec l'absorption qui se produit lorsque les molécules pénètrent au cœur du solide ou du liquide (Barka 2008). C'est est un phénomène de surface. En effet, les atomes de surface n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, ils ont donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Elle repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées qui sont de nature chimique ou physique qui conduit ainsi a deux types d'adsorption : adsorption chimique et l'adsorption physique.

I-1-1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes ou le groupement des solides ou des molécules de gaz. Ces interactions sont appelées force de Van Der Waal. Elles sont dues aux mouvements des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer des petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut

induire sur une autre molécule, un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive. Il n'y a pas de réactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les énergies mises en jeu lors de la physisorption sont de l'ordre de 20 kJ/mol (Soh 1996, Wozniack 1982). Dans ce cas, l'accroissement de la température diminue l'importance du phénomène. Lorsque les interactions entre les molécules d'adsorbat et d'adsorbant sont fortes ; on parle de la chimisorption.

I-1-2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption a lieu à haute température. Elle met en jeu des énergies de l'ordre de 40 à 4000kJ/mol (Kocaoba et al. 2006). Durant celle-ci, il y a réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les liaisons chimiques sont soit covalentes, soit ioniques à cause des températures élevées favorisant des interactions chimiques (Serb 1992). L'adsorption chimique est très spécifique, car dépend à la fois de la nature du gaz et celle du solide en présence. Il arrive même, par désorption (phénomène inverse de l'adsorption) que le gaz désorbé diffère du gaz adsorbé. Le tableau 1 permet d'établir la comparaison entre les deux phénomènes.

Tableau 1. Différence entre physisorption et chimisorption (Chitour 1981, Ruthven 1984)

| Propriétés | Physisorption | Chimisorption |
|---------------------------------------|---|---|
| Température du processus | Relativement basse | Plus élevée |
| Liaison entre soluté et solide | Physique type Van Der Waals | Chimique type covalent plus caractère ionique |
| Energie | Faible | Plus élevée |
| Effet à distance | Adsorption en plusieurs couches possibles | Adsorption en mono couche |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Très rapide | Très lente |

I-1-3 Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

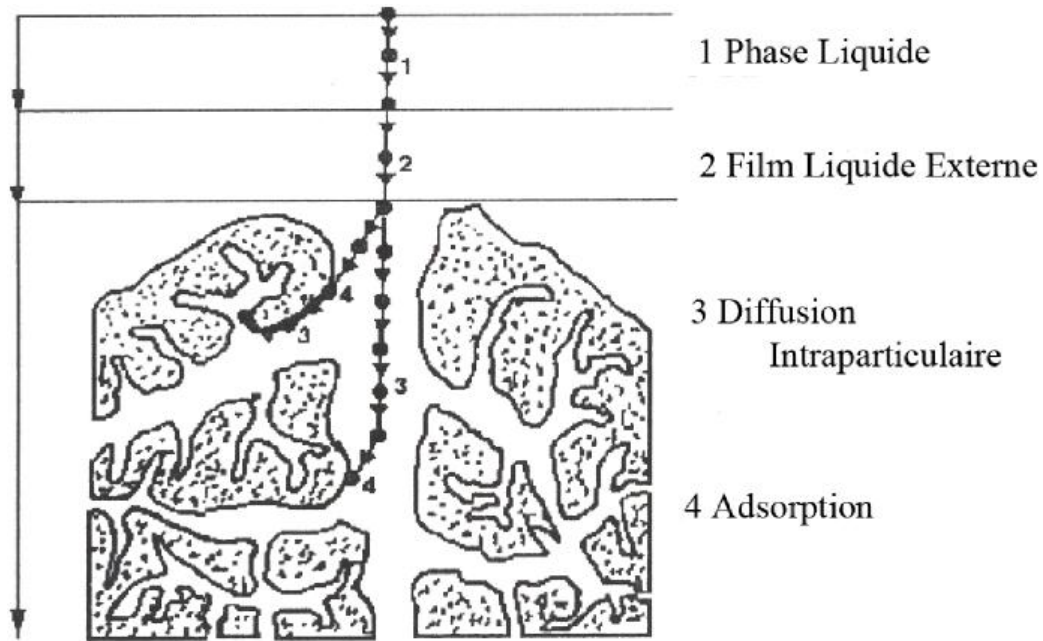


Figure 1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Nouredine 2008)

Les étapes d'adsorption du soluté sont les suivantes :

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

I-1-4 Les facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

➤ **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption lui est proportionnelle, la dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (Nowicki et al. 2010).

➤ **La nature chimique de l'adsorbat.**

La capacité d'adsorption prend énormément en compte la nature chimique du soluté. A cet effet, plus un constituant est soluble dans le solvant, moins il est adsorbé, ceci à cause de la compétition entre l'adsorption et la solubilité (Creangă 2007).

➤ **La porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure des adsorbants microporeux (Nowicki et al. 2010).

➤ **La polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses d'hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux) (Errais 2011). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine).

➤ **Le pH**

Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis au pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

➤ L'influence de la température

Les processus d'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

I-1-5 Les isothermes d'équilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une courbe expérimentale qui lie les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) pour une masse d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Son intérêt pour un système d'adsorbant est multiple. Outre le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'émettre les hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non... (Creangă 2007). Elles sont exprimées généralement sous forme d'équation mathématique, non cinétique et obtenues à partir des expériences réalisées dans un réacteur statique (Tagne et al. 2013).

I-1-5-1 Types d'isotherme d'adsorption

Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) ont divisé les isothermes d'adsorption en 5 types :

a) Type 1 : c'est le type de Langmuir. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

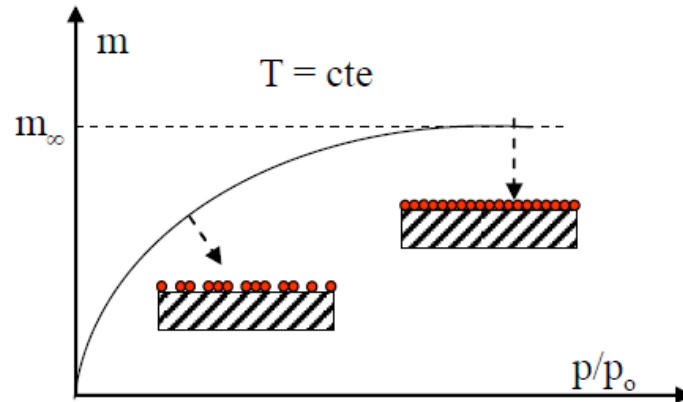


Figure 2. Isotherme de type 1 (p représente la pression partielle, p_0 la tension de vapeur du soluté et p/p_0 l'activité ou saturation relative du soluté).

b) Type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon B.E.T., la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

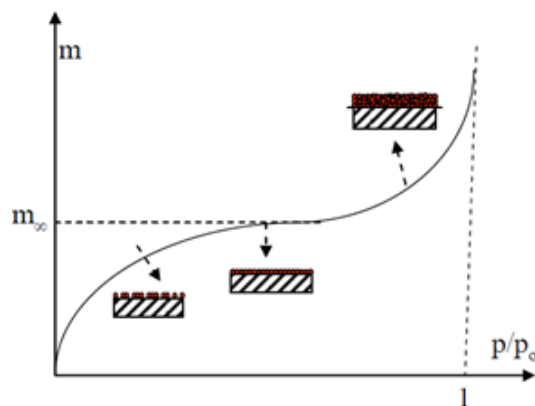


Figure 3. Isotherme de type 2

c) Type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbant.

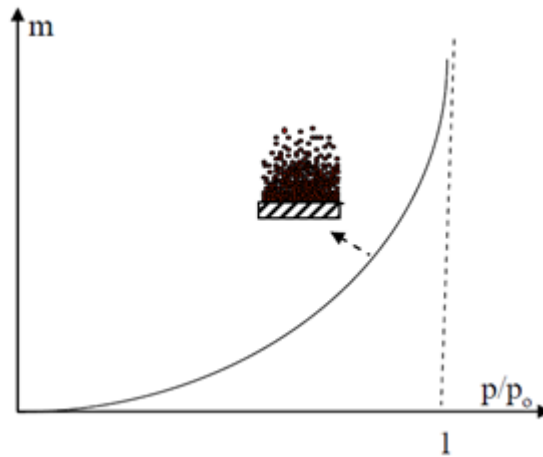


Figure 4. Isotherme de type 3

d) Type 4 : le solide est mésoporeux c'est-à dire le diamètre des pores compris entre 20 et 50 Å et les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarites.

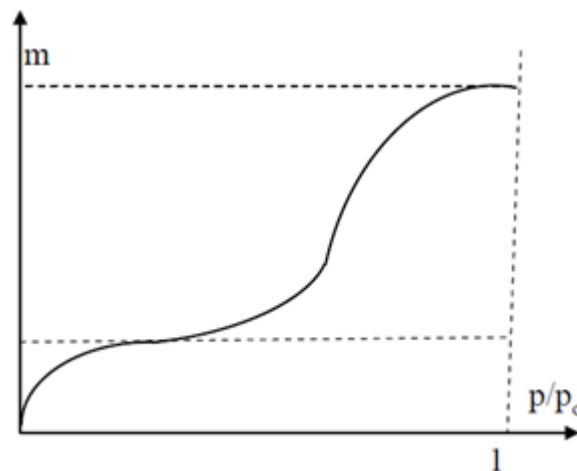


Figure 5. Isotherme de type 4

e) Type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 et le solide est mesoporeux. Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes

du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

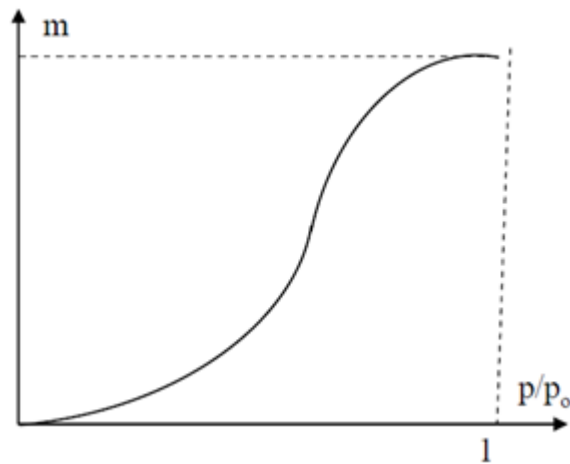


Figure 6. Isotherme de type 5

I-1-5-2 Modèle mathématique des isothermes

a) Isotherme de type I : modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse est le plus approprié à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle a été proposé en 1918 par Irving Langmuir et repose sur les hypothèses suivantes:

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée
- Tous les sites actifs sont identiques
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche)
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est représentée généralement par la forme suivante (Ferradji et al. 2005):

$$Q_e = Q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée par unité de masse.

C_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

Q_m est la quantité maximale adsorbée par unité de masse (mg/g).

b est la constante d'adsorption de Langmuir (l/mg).

La forme linéaire de l'équation (1) est la suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \quad (2)$$

La forme de la courbe obtenue peut être utilisé pour prédire si l'adsorption est « favorable » ou défavorable. Ceci est possible grâce à la connaissance de la valeur de la constante de séparation R_L dont l'expression est (Ferradji et al. 2005):

$$R_L = \frac{1}{1+bC_e} \quad (3)$$

Si l'adsorption est défavorable ($R_L > 1$); favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

b) Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich quant à lui s'applique dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées (Aksas 2012).

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Sa forme linéaire est la suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Où K_f est la constante de Freundlich (mg/g).

$\frac{1}{n}$ qui renseigne sur l'intensité d'adsorption.

La valeur de n nous renseigne sur la qualité de l'adsorption pour les valeurs suivantes :

$0,1 < n < 0,5$ caractérise une bonne adsorption

$0,5 < n < 1$ caractérise une adsorption modérée

$n > 1$ caractérise une adsorption faible

c) Isotherme de Tempkin

Elle repose sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement. Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Sa forme linéaire est la suivante :

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (6)$$

A (L/g) = Constante de Tempkin relative à l'énergie maximum de liaison

B (J/mol) = Constante de Tempkin relative à la chaleur d'adsorption

I-1-6 Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption donne la vitesse du processus, le temps minimum nécessaire pour que l'adsorption soit complète et les informations sur l'étape limitante du processus.

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour l'adsorption des solutés sur les solides : les cinétiques d'ordre 1 et 2, modèle d'Elovich, modèle exponentiel

double, loi de diffusion parabolique. Nous présentons ci-dessous les modèles qui décrivent de manière générale l'adsorption des solutés sur des adsorbants.

a) Modèle de pseudo premier ordre

En 1898, Lagergren a suggère l'équation du pseudo-premier ordre s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Après intégration et application des conditions initiales c'est-à-dire $q_t = 0$ à $t = 0$, la forme intégrée de l'équation 7 devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

Où

k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse d'adsorption de 1^{er} ordre.

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

b) Modèle de pseudo second ordre (Kessoum et al 2008)

L'équation de vitesse de la cinétique d'adsorption du deuxième ordre est donnée par la relation ci-après :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Où

k_2 (g/mg.min) est la constante de vitesse d'adsorption de 2nd ordre.

En appliquant les conditions initiales la forme intégrée de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (10)$$

Cette équation (10) peut être réarrangée pour donner

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (11)$$

Dont la forme linéaire est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

La vitesse d'adsorption initiale, h (mg/g.min) est donnée par :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

En remplaçant la relation dans on a :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (14)$$

Si le modèle cinétique de 2nd ordre est applicable, alors le tracé de $\frac{t}{qt} = f(t)$ donnera une droite dont l'ordonnée à l'origine permettra de calculer h et la pente q_e .

c) Modèle de diffusion intra particulaire

C'est le modèle proposé par Webber et Morris est le plus commun pour identifier le mécanisme mis en jeu lors du processus d'adsorption son équation est donnée par l'expression :

$$\ln R = \ln K_{id} - \alpha \ln t \quad (15)$$

Où

R est le pourcentage d'adsorption

K_{id} est la constante de vitesse de la diffusion intra particule (mg/g/min)

α est un gradient dont la valeur dépend du mécanisme d'adsorption

Le tracé de $\ln R = f(\ln t)$ donne une droite si ce modèle est applicable et permet de déduire α et K_{id} qui sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

I-2- Généralités sur les colorants

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre (Noureddine 2008). Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga et al. 1986).

I-2-1 Classification des colorants

On peut classer les colorants de deux manières selon le groupement chromophore et auxochrome qu'il possède dans sa structure. Ainsi on peut citer respectivement la classification chimique et la classification tinctoriale comme présenté dans le tableau 2.

Tableau 2. Classification chimique et tinctoriale des colorants (Hedi et al. 2011)

| Classification tinctoriale | Classification chimique |
|--|--------------------------------|
| Colorants acides ou anioniques | Colorants azoïques |
| Colorants basiques ou cationiques | Colorants triphénylméthanes |
| Colorants développés ou azoïques insolubles | Colorants indigoïdes |
| Colorants de cuve | Colorants xanthenes |
| Colorants de réactifs | Colorants anthraquinoniques |
| Colorants directs | Colorants phtalocyanines |
| Colorants à mordants | Colorants nitrés |
| Colorants disperses | Colorants nitrosés |

Le colorants cible que nous allons étudier est le cristal violet qui fait partie de la famille des triphénylméthanes.

I-2-2 Cas du cristal violet

Le cristal violet encore appelé violet gentiane ou méthyl violet 10B est un colorant organique de la famille des triphénylméthanes. Son nom selon IUPAC est le Chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène] cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène] diméthyl ammonium. Sa formule brute est $C_{25}H_{30}ClN_3$ et il est retrouvé sous la forme de cristaux verts à l'état solide et de solution violette à l'état liquide. Il est totalement soluble dans l'eau et l'est partiellement dans le chloroforme, dans l'éthanol et le glycérol. Le cristal violet est généralement présenté sous forme de sel de chlorure tel que nous le montre la figure 7 :

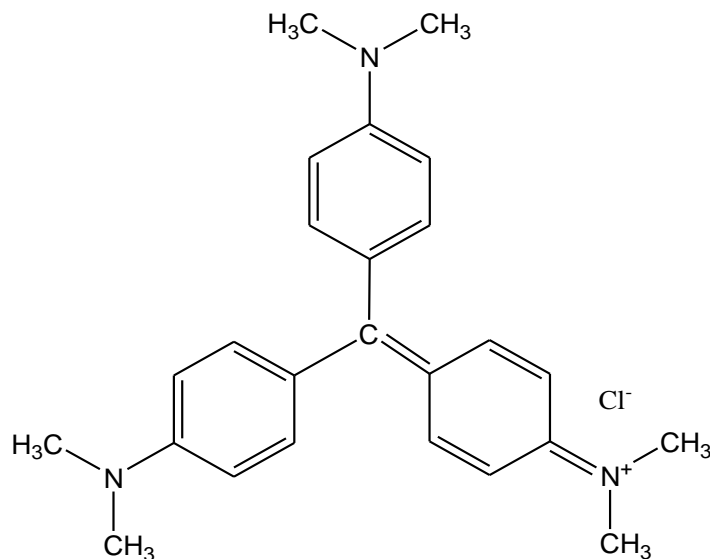


Figure 7. Structure du cristal violet

a) Usage du cristal violet

Le CV est utilisé dans divers domaines parmi lesquelles on peut citer ; les tests biologiques, les agents dermatologiques, les agents désinfectants, la médecine vétérinaire, comme additif dans les aliments de la volaille pour inhiber la propagation des parasites intestinaux (Hao et al. 2000). En médecine, il est utilisé comme colorant histologique et dans le procédé de classification des bactéries de Gram. Il a des propriétés antibactériennes, antifongiques et vermifuges (Eiichi et al. 1985). Il est également utilisé sur la peau pour la préparation de la chirurgie. Il sert à traiter les démangeaisons, la teigne et les infections connexes telles que les ulcères buccaux. Il est utile aux personnes qui peuvent être allergiques à la pénicilline, car il nettoie les plaies ouvertes et empêche la propagation de la contagion. En médecine légale, il est utilisé pour développer les empreintes digitales. Il est aussi utilisé comme une tache de tissu dans la préparation d'articles de microscopie optique. En industrie, il est utilisé pour teindre du papier et comme une composante de bleu marine et encres noires pour l'impression des stylos à bille et autres imprimantes à jet d'encre. Il est également utilisé pour colorier les produits divers tels que les engrais, les antigels, les détergents et les vestes en cuir.

b) Effets nocifs du cristal violet

Plusieurs études menées par le Programme national de toxicologie ont indiqué que le CV avait des effets cancérogènes et mutagènes chez l'homme et les rongeurs en affectant sévèrement leur foie, leurs reins, leur système nerveux reproductif et cardiovasculaire (He et al. 2010, Kumar et al. 2008). Son effet secondaire le plus fréquent est la coloration de la peau, mais elle peut facilement être lavée avec une solution d'eau de Javel. Il peut créer certains problèmes par inhalation et par ingestion (Senthilkumaar et al. 2006). Utilisé sur des ulcérations ou des plaies ouvertes il peut causer des tatouages. Utilisé en grandes quantités, le violet de gentiane peut conduire à une ulcération de la bouche et de la gorge d'un bébé. Il empêche la pénétration de la lumière dans l'eau en réduisant l'action de la photosynthèse et détruit par conséquent la faune et la flore aquatique (Sauer et al. 2002, Galindo et al. 2002).

I-3 Généralité sur la pouzzolane

Le terme pouzzolane vient de pouzzole, un port italien riche en sable volcanique, situé au pied du vésuve, le célèbre volcan encore actif. Cette roche était déjà célèbre dans l'antiquité en raison de ses qualités reconnues dans la fabrication du béton romain résistant à l'eau.

I-3-1 Composition

La POZ un matériau composite naturel renfermant l'oxyde de fer, d'aluminium et de silicium (Sieliechi et al. 2012; Serrano-Gómez et al. 2010, Ndi 2007, Chinje et al. 2004; Bidjocka et al. 1993). C'est une roche naturelle constituée par des scories (projections) volcaniques basaltiques ou de composition proche On la trouve donc dans toute région volcanique (Maufras et al. 1847). Roche siliceuse d'origine volcanique, la pouzzolane est faiblement agglomérée, friable (peut être réduite en poudre). Elle possède une structure alvéolaire qui caractérise une roche très légère et sa couleur varie du gris au rougeâtre.

Il existe au Cameroun plusieurs gisements de pouzzolane volcanique, notamment autour du Mont Manengouba, du Mont Cameroun, dans les régions de Foumbot, Djoungo, Kumba, et les plateaux de l'Adamaoua (Lemougna 2007, Ibane 2002).

I-3-2 Utilisation

La POZ est utilisée pour le jardinage, les constructions, le béton de chanvre, l'aquariophilie, et les routes. Elle permet de protéger le réseau d'épandage contre les dépôts de matières en suspension. La POZ doit être sortie et lavée à eau vive 1 à 2 fois par an (Maufras et al. 1847).

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous présenterons tour à tour les origines des matériaux, du matériel ainsi que celles des réactifs chimiques utilisés dans ce travail. Nous n'oublierons pas d'explicitier la méthode expérimentale qui a guidé notre travail en laboratoire.

II-1 Matériels

Les expériences ont été effectuées avec le matériel listé ci-après :

- spectrophotomètre UV visible (Techmel)
- Etuve
- Balance KERN de précision 0.001 g ;
- pH-mètre et papier pH
- Agitateurs magnétiques Searchtech instruments et barreaux aimantés;
- Chronomètre;
- Fioles jaugées SIMAX de 50, 100, 200, 500 et 1000ml;
- Erlenmeyers Bomex de 200ml;
- Pipettes Herka de 10 et 20ml de précisions respectives 0.2 et 0.4ml;
- Papier filtre, type whatman N°4, une pissette.

II-2 Produits chimiques

a. Polluants cible

Les caractéristiques du CV que nous avons utilisé sont inscrites dans le tableau 3 suivant :

Tableau 3. Caractéristiques chimiques du CV

| | |
|------------------------------|-----------------------------|
| Masse moléculaire | 407,98g /mol |
| Température de fusion | 205°C |
| Densité | 1,19g/cm³ |

La figure 8 présente le cristal violet sous sa forme liquide et solide



(a)



(b)

Figure 8. (a) Solide verdâtre de CV ; (b) Solution violette de CV

D'autres produits chimiques ont aussi été utilisés. Leurs caractéristiques sont consignées dans le tableau 4 :

Tableau 4. Produits chimiques utilisés

| Noms et formules | Pourcentage(%) | Apparence |
|----------------------------------|----------------|------------------|
| Acide chlorhydrique (HCl) | 37 | Liquide incolore |
| Soude (NaOH) | ≥ 98 | Pastille blanche |
| Eau distillée (H ₂ O) | Pur | Liquide incolore |

II-3 Adsorbant

Durant tout ce travail nous avons utilisé un adsorbant local qui est la pouzzolane. Elle provient d'une carrière du village Mbouroukou, dans l'arrondissement de Melong, département du Mounjo de la région du Littoral Cameroun et les expériences ont été menées dans le laboratoire de chimie-

physique de l'université de Yaoundé 1 et le laboratoire de chimie inorganique de l'école normale supérieure de Yaoundé. L'aspect physique de la pouzzolane traitée est illustré par la figure 9.



Figure 9. Aspect physique de la pouzzolane traitée

II-3-1 Traitement de la pouzzolane

La pouzzolane a été mise à notre disposition par le laboratoire de chimie inorganique de l'ENS. Afin d'éviter d'autres réactions parasites au cours de l'adsorption, la pouzzolane a été lavée à l'eau distillée puis traitée à l'acide. Pour ce faire, 100g de POZ ont été introduits dans un bécher de 1000 ml rempli de 500 ml d'eau distillée. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un agitateur (IKA Werke, Allemagne) à une vitesse de 500 trs/min pendant 30 minutes. Le pH de la suspension est ajusté à $3,00 \pm 0,05$ par addition goutte à goutte de la solution de HCl (0,1 M). Le mélange est ensuite laissé au repos pendant deux heures. Après ce temps, le surnageant est éliminé et la fraction solide est récupérée puis mélangée à nouveau à de l'eau distillée suivi d'une décantation pendant deux heures. L'opération addition d'eau-décantation est répétée plusieurs fois jusqu'au moment où la conductivité du surnageant mesurée à l'aide d'un conductimètre (WTW 330i, Allemagne) est égale à la conductivité initiale de l'eau distillée. Le culot (pouzzolane) est transféré dans un cristalliseur puis séché à l'étuve (Heraeus, Allemagne) à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. Les matériaux ainsi obtenus sont refroidis dans un dessiccateur à température ambiante ($T = 24 \pm 2$

°C) puis pulvérisés et enfin conservés dans un bocal hermétiquement fermé (Kofa 2013).

II-3-2 Caractérisation de la pouzzolane

a) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR se base sur l'absorption de l'énergie des photons ($h\nu$) pour l'excitation des vibrations moléculaires. Avec l'absorption d'une faible énergie dans le domaine de 0,8 à 500 μm , différentes vibrations mécaniques des atomes ou groupes fonctionnels sont excitées dans une molécule. La source lumineuse d'un spectromètre IR se compose d'une tige Nernst (matériel en céramique qui produit le rayonnement IR par chauffage à 1600°C approximativement). L'appareil permettant d'effectuer ces mesures d'absorbance est le spectromètre IR de type BRUKER, model Alpha-P du laboratoire de chimie physique théorique.

b) Détermination du point de charge nul (PCN) de la pouzzolane

La méthode utilisée pour déterminer les PCN des adsorbants est la même que celle utilisée par Prola et al. en 2013. Brièvement, 20 mL d'une solution de NaCl (0,05 M) ont été introduits dans des béchers de 50 mL contenant chacun 50 mg de POZ. Les valeurs initiales de pH des solutions de NaCl (pH_i) ont été ajustées entre 2 et 10 à l'aide des solutions 0,1 M de HCl ou de NaOH (0,1 M). Après agitation à 298K, l'ensemble a été laissé au repos pendant 48 heures et le pH du surnageant a été mesuré (pH_f). La valeur du PCN est déterminée en traçant la courbe $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ en fonction de pH_i .

II-4 Mode opératoire

II-4-1 Préparation des solutions

Toutes les expériences ont été menées en préparant préalablement par dilution une masse du réactif ou un volume de solution dans une fiole jaugée de volume bien défini.

La solution mère du CV de concentration 100mg/L a été préparée en dissolvant 0,1 g du réactif dans 1000 ml de fiole jaugée que l'on remplit au trois quart puis agitée vigoureusement et le volume est complété jusqu'au trait de jauge. Les solutions filles de concentration 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 mg/L ont été préparées par dilution successive de la solution mère.

II-4-2 Courbe d'étalonnage du CV

Nous avons préparé une solution mère de CV de concentration 100 mg/L par dissolution de 0,1 g dans 1000 ml d'eau distillée. A partir de la solution mère, les solutions filles de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,8 mg/L ont été préparées par dilution et dosées par spectrophotométrie UV-Visible de marque Techmel et préalablement étalonné à la longueur d'onde de 570 nm. Les valeurs des absorbances sont données en fonction des concentrations de nos solutions filles dans le tableau 5. La courbe d'étalonnage du cristal violet est tracée à partir de la relation $A = f(C)$ et représentée à la figure 10.

Tableau 5. Absorbance en fonction de la concentration du CV

| Concentration(mg/l) | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbances | 0,020 | 0,036 | 0,084 | 0,101 | 0,115 | 0,138 | 0,159 |

La courbe $A = f(C)$ nous permettra de lire directement la concentration résiduelle du CV en solution après adsorption :

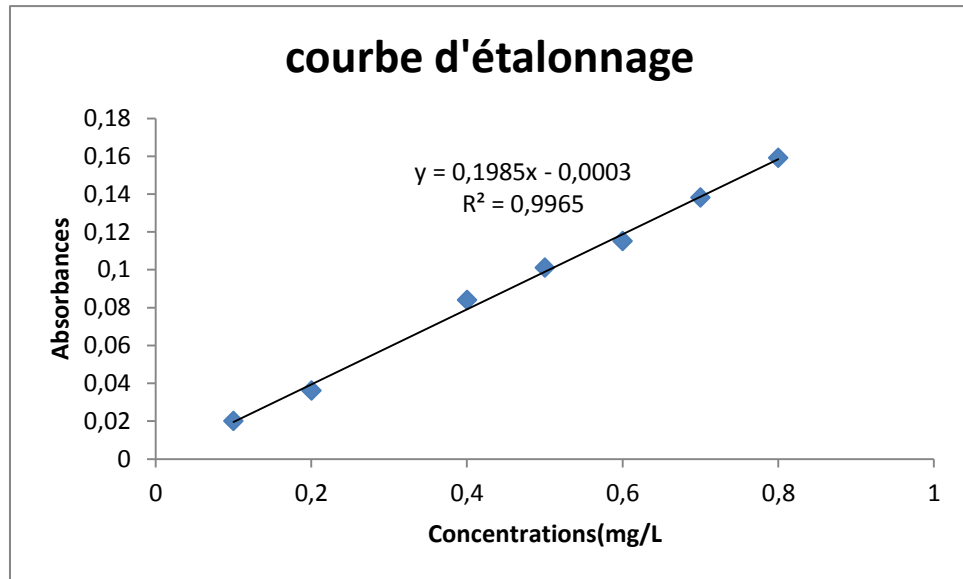


Figure 10. Courbe d'étalonnage du cristal violet

II-4-3 Mode opératoire de l'adsorption du cristal violet

L'adsorption du CV se déroule en mode batch à température ambiante (25 °C). Dans 20 ml de la solution on ajoute 0.1 g d'adsorbant ayant séjourné 24 h dans le four à 105 °C puis refroidi dans le dessiccateur. Après chaque agitation, les mélanges ont été filtrés à l'aide du papier filtre Wattman n°4 et les filtrats ont été dosés au spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 570 nm. La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) à l'équilibre et le pourcentage d'adsorption (%R), sont donnés par les relations suivantes

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (16)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0} \quad (17)$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ; C_e est la concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg/L) ; V est le volume de la solution contenant l'adsorbant (mL) et m la masse de l'adsorbant (g).

a) Influence du pH

On introduit dans six réacteurs erlenmeyer une masse (0,1g) fixe de pouzzolane, et on y ajoute 20 mL de solution aqueuse de CV de pH respectif 3 ; 5,5 ; 6 ; 7,5 ; 9 et 11. Après deux heures d'agitation les solutions sont filtrées et les filtrats dosés. Le pH auquel l'adsorption est maximale pour notre adsorbat est repéré.

b) Influence de la concentration et du temps

Les solutions de concentration 1, 2, 3, 4 et 5 ppm de pH=7,5 sont préparées. Dans chaque réacteur on introduit 0,1 g de POZ puis 20 ml de la solution de concentration variant de 1 à 5 ppm qu'on agite pendant les durées de temps progressives 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 et 120. Après agitation les filtrats sont dosés.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre a pour objet de présenter les résultats obtenus suite à nos travaux en laboratoire et d'apporter à ceux-ci une interprétation convenable.

III-1 Caractérisation de la pouzzolane

III-1-1 Spectroscopie IRTF

La figure 11 présente le spectre IRTF de la pouzzolane traitée.

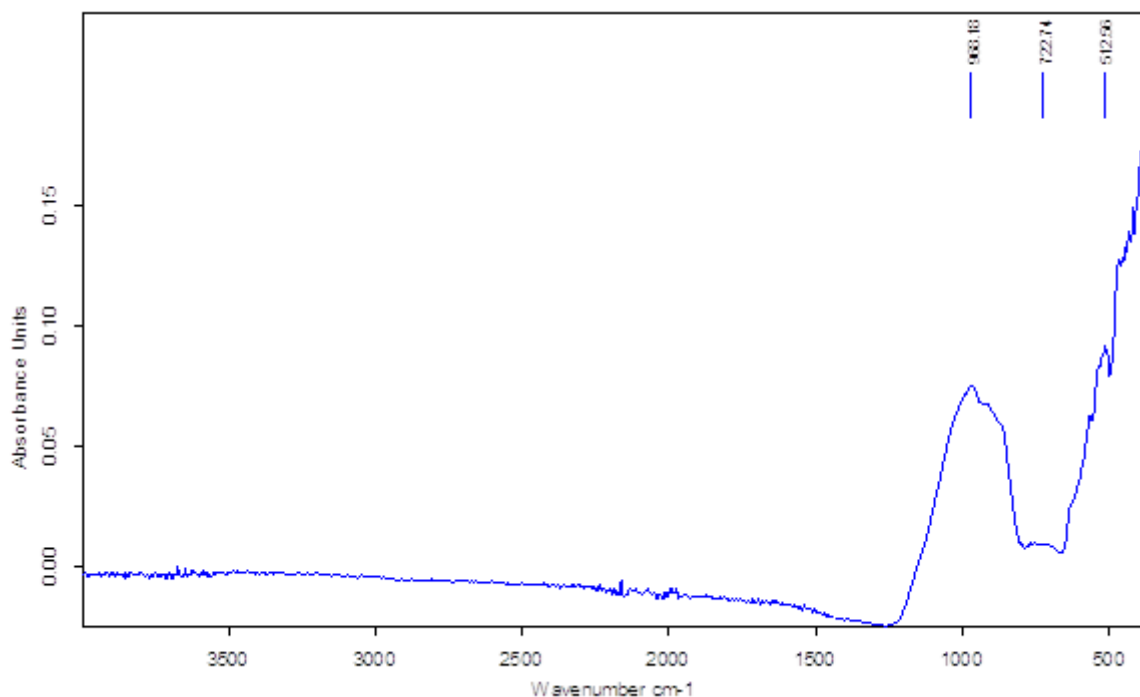


Figure 11. Spectre IR (à transformée de fourrier) de la POZ traitée avant adsorption

On note sur ce spectre la présence de trois principales bandes de vibration dans la gamme des nombres d'ondes comprises entre 1500 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . D'autre part, on note une absence de signaux dans la zone de vibration des hydroxyles (4000 – 3000 cm^{-1}), preuve que la surface de ce matériau est dépourvue de groupements hydroxyles. Le tableau 6 résume l'attribution des différents signaux présents sur le spectre IRTF de la pouzzolane.

Tableau 6. Récapitulatif des pics IR de la POZ traitée avant adsorption

| POZ (cm⁻¹) | Valeurs de la littérature | Attribution |
|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 968,18 | 1114 | Si-O |
| 722,74 | 748 | Al-O |
| 512,56 | 518 | Si-O-Al ; Fe-O-Fe |

III-1-2 Détermination du point de charge nulle

Le PCN d'un matériau correspond au pH pour lequel la charge de surface dudit matériau est globalement nulle. Les mesures des pH initiaux, finaux et la variation du pH sont données dans le tableau 7.

Tableau 7. Valeurs des pH pour la recherche du point de charge nulle de la pouzzolane

| pH_i | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| pH_f | 3,28 | 3,91 | 4,58 | 5,24 | 5,83 | 6,53 | 6,69 | 6,89 | 8,26 |
| ΔpH | 0,28 | 0,91 | 0,58 | 0,24 | -0,17 | -0,47 | -1,31 | -2,11 | -1,74 |

La courbe du ΔpH en fonction du pH_i obtenue est celle représentée sur la figure 12.

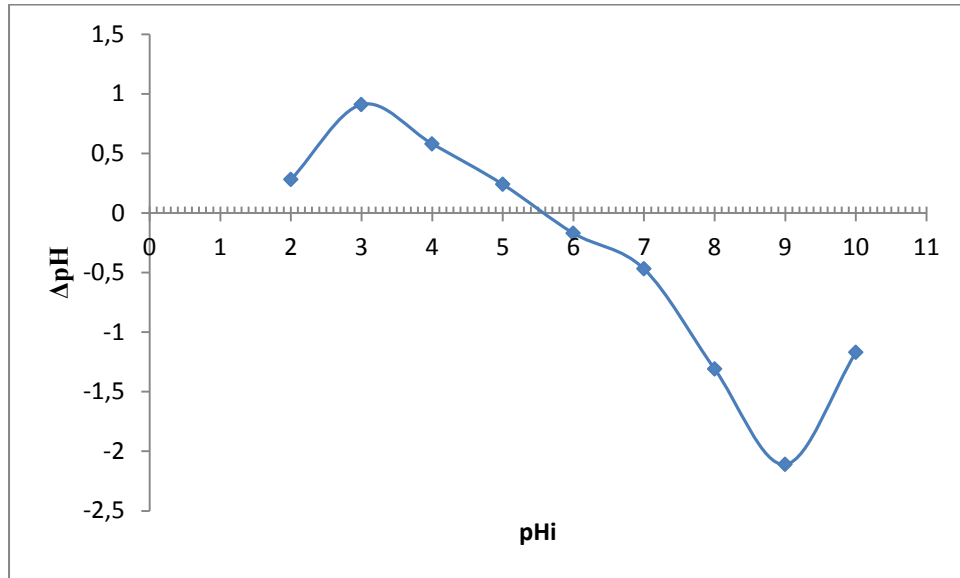


Figure 12. Courbe de détermination du point de charge nulle de la pouzzolane

La courbe de la figure 12 nous montre que le pH correspondant au PCN de la pouzzolane est 5,6. Pour toutes les valeurs de pH de la solution inférieure à 5,6, la surface de la pouzzolane est chargée positivement et dans le cas contraire elle est chargée négativement.

III-2 Influence du pH sur l'adsorption du CV

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet lorsque le pH de la solution est supérieur au pH de PCN du matériau, la surface de ce dernier est chargée négativement et le CV étant chargé positivement, il se produit une faible interaction électrostatique entre lui et l'adsorbant. Par contre lorsque le pH de la solution est inférieur au pH de PCN du matériau, celui-ci a une surface chargée positivement. Il y aura donc répulsion et aucune possibilité de fixation. Nous pouvons expliquer cela par la figure 13 ci-dessous.

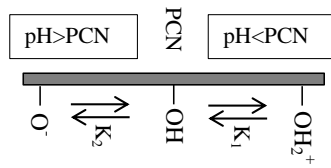


Figure 13. Schéma explicatif du point de charge nulle (Schreier et al. 2004)

Le tableau 8 donne les valeurs du taux d'adsorption en fonction du pH initiale de la solution de CV.

Tableau 8. Pourcentage d'adsorption du CV à différentes valeurs de pH

| Ph | 3 | 5,3 | 6 | 7,5 | 9 | 11 |
|-----------------------|----|-------|----|-------|-------|-------|
| Taux d'adsorption (%) | 63 | 57,46 | 57 | 74,41 | 54,25 | 67,64 |

Les valeurs contenues dans ce tableau ont permis de tracer la courbe de la figure 14.

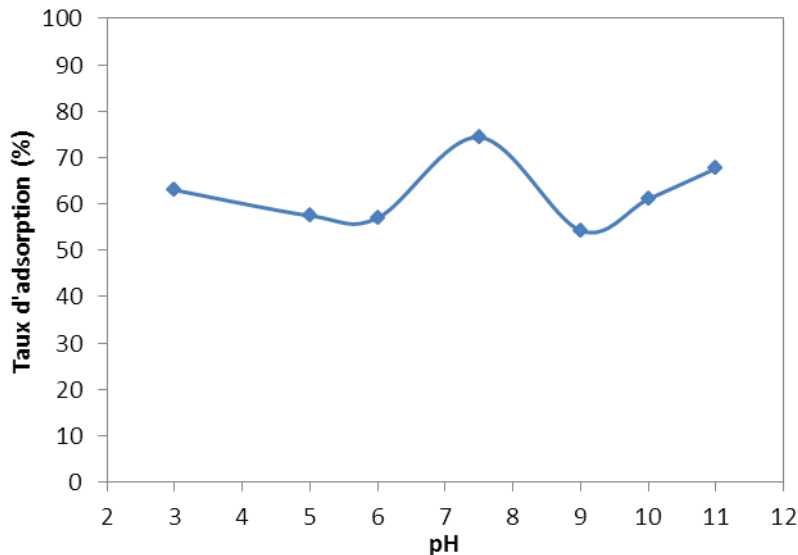


Figure 14. Influence du pH sur l'adsorption du CV

Cette courbe montre que le pourcentage d'adsorption varie très peu en fonction du pH, preuve que le processus d'adsorption du cristal violet sur la

pouzzolane ne se fait pas par attraction électrostatique. En effet, si le phénomène dominant était l'interaction électrostatique, on aurait obtenu des taux d'adsorption faible à $\text{pH} < 5,6$ (valeur du pH du point de charge nulle) du fait de la répulsion entre la surface positive de la pouzzolane et les molécules de colorant chargées positivement. Néanmoins à $\text{pH} = 7,5$ on observe une légère augmentation du taux d'adsorption, conséquence de l'attraction entre les molécules de colorant et la surface négative de l'adsorbant à $\text{pH} > \text{PCN}$.

III-3 Influence de la concentration initiale et du temps

L'adsorption du CV s'est effectuée à partir des concentrations variant de 1 jusqu'à 5 ppm avec une masse de 0,1 g et à des temps variables de 5 à 120 min. Les résultats sont consignés dans le tableau 9.

Tableau 9. Influence du temps de contact et de la concentration sur l'adsorption du CV

| Co(mg/L) | t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 |
|----------|--------|---|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | Ct | 1 | 0,384 | 0,283 | 0,2419 | 0,268 | 0,299 | 0,24 | 0,231 | 0,22 |
| | Qt | 0 | 0,1232 | 0,1434 | 0,15162 | 0,1464 | 0,1402 | 0,152 | 0,1538 | 0,156 |
| | %R | 0 | 61,6 | 71,7 | 75,81 | 73,2 | 70,1 | 76 | 76,9 | 78 |
| 2 | Ct | 2 | 0,268 | 0,233 | 0,283 | 0,238 | 0,262 | 0,364 | 0,273 | 0,319 |
| | Qt | 0 | 0,3464 | 0,3534 | 0,3434 | 0,3524 | 0,3476 | 0,3272 | 0,3454 | 0,3362 |
| | %R | 0 | 86,6 | 88,35 | 85,35 | 88,1 | 86,9 | 81,8 | 86,35 | 84,05 |
| 3 | Ct | 3 | 0,364 | 0,263 | 0,314 | 0,369 | 0,46 | 0,404 | 0,379 | 0,379 |
| | Qt | 0 | 0,5272 | 0,5474 | 0,5372 | 0,5262 | 0,508 | 0,5192 | 0,5242 | 0,5242 |
| | %R | 0 | 87,86 | 91,23 | 89,53 | 87,7 | 84,66 | 86,56 | 87,36 | 87,36 |
| 4 | Ct | 4 | 0,558 | 0,374 | 0,288 | 0,364 | 0,349 | 0,449 | 0,364 | 0,415 |
| | Qt | 0 | 0,6884 | 0,7252 | 0,7424 | 0,7272 | 0,7302 | 0,7102 | 0,7272 | 0,717 |
| | %R | 0 | 86,05 | 90,65 | 92,8 | 90,9 | 91,275 | 88,777 | 90,9 | 89,625 |

| | | | | | | | | | | |
|----------|----|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Ct | 5 | 1,019 | 0,782 | 0,753 | 0,757 | 0,621 | 0,666 | 0,742 | 0,747 |
| 5 | Qt | 0 | 0,7962 | 0,8436 | 0,8494 | 0,8486 | 0,8758 | 0,8668 | 0,8516 | 0,8506 |
| | %R | 0 | 79,62 | 84,36 | 84,94 | 84,86 | 87,58 | 86,68 | 85,16 | 85,06 |

La figure 15 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales en colorant.

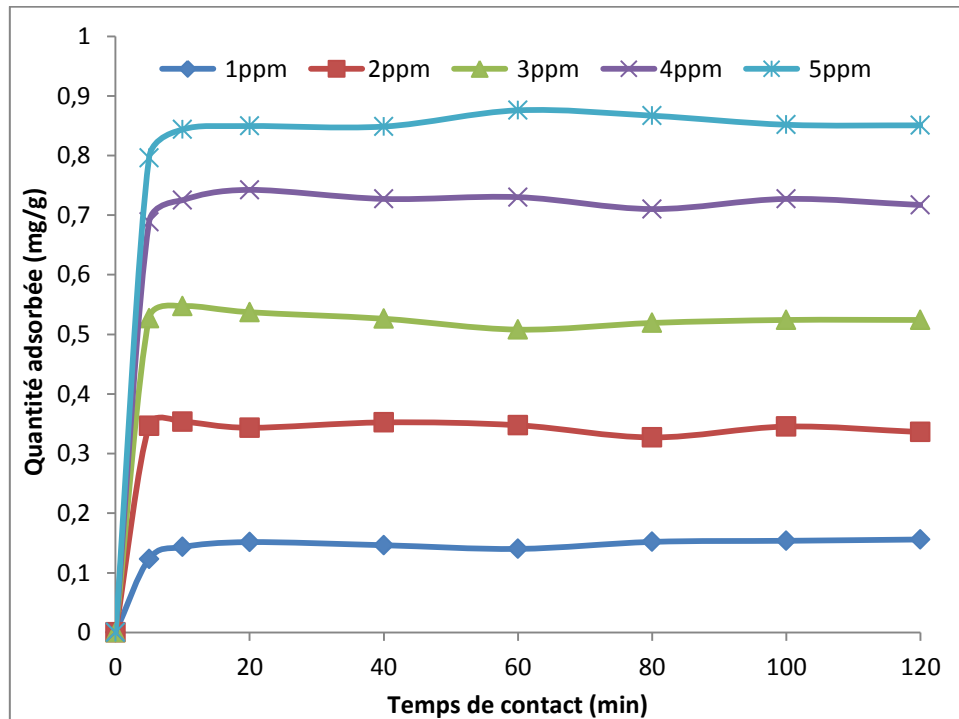


Figure 15. Influence de la concentration initiale et du temps sur l'adsorption du CV

D'après les courbes de la figure 15 on constate que la quantité adsorbée croît rapidement en fonction de la concentration initiale, celle-ci variant entre 0,1232 et 0,7932 mg/g. Cette augmentation de la quantité adsorbée avec la concentration initiale du CV est due au fait que l'augmentation de la concentration du CV augmente la collision entre les molécules de CV et les sites d'adsorption qui s'entrechoquent entre elles pour rompre les forces de résistances à la surface des pores et facilitant ainsi la diffusion du polluant (Tsakou 2015, Kwayep 2015). Cette courbe nous montre également une cinétique d'adsorption rapide pour la concentration $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ où la quantité

d'adsorption est maximale. Entre 0 et 5 min, la quantité adsorbée croît rapidement. Ceci peut s'expliquer par la disponibilité des sites d'adsorption à la surface du matériau. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Tsakou en 2015 lors de l'adsorption du CV sur l'oxyde de cadmium et l'oxyde de cadmium modifié. Entre 10 et 20 min, elle est pratiquement constante. L'explication donnée ici est celle d'une première couche saturée. Entre 20 et 60 min, on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée due au fait que l'adsorption continue à se produire dans la deuxième couche. De 80 à 120 min l'équilibre est atteint.

III-4 Etude des isothermes d'adsorption

La figure 16 ci-dessous représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

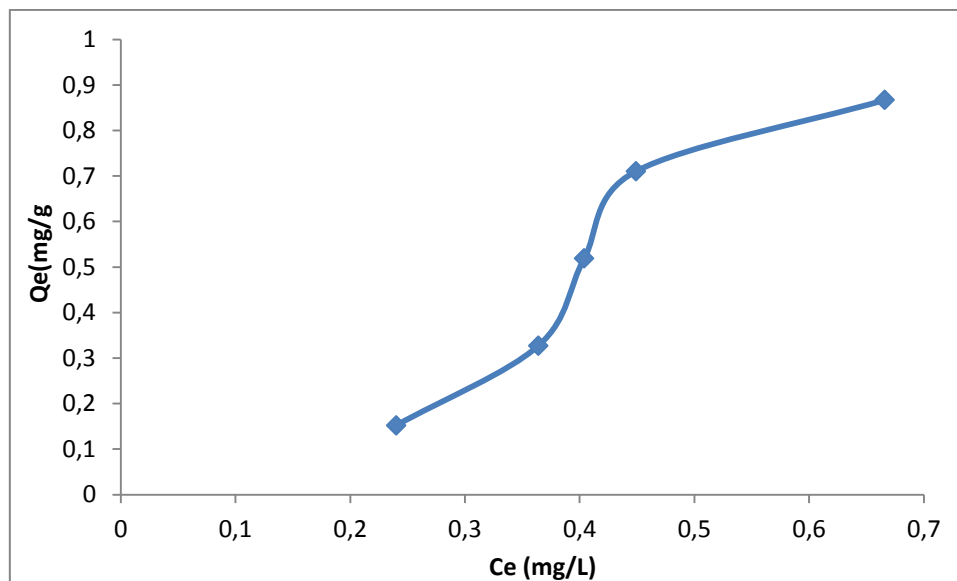


Figure 16. Isotherme d'adsorption du CV sur la pouzzolane

L'isotherme d'adsorption d'après la figure 16 est le type V, permettant d'affirmer qu'il y'a une faible interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du matériau. Lors de l'interaction entre la

surface de la pouzzolane et les molécules de CV, la première couche se sature d'abord ensuite la deuxième couche commence à être occupée.

Les transformées linéaires de quelques modèles d'isothermes d'adsorptions sont représentées par les figures 17, 18 et 19.

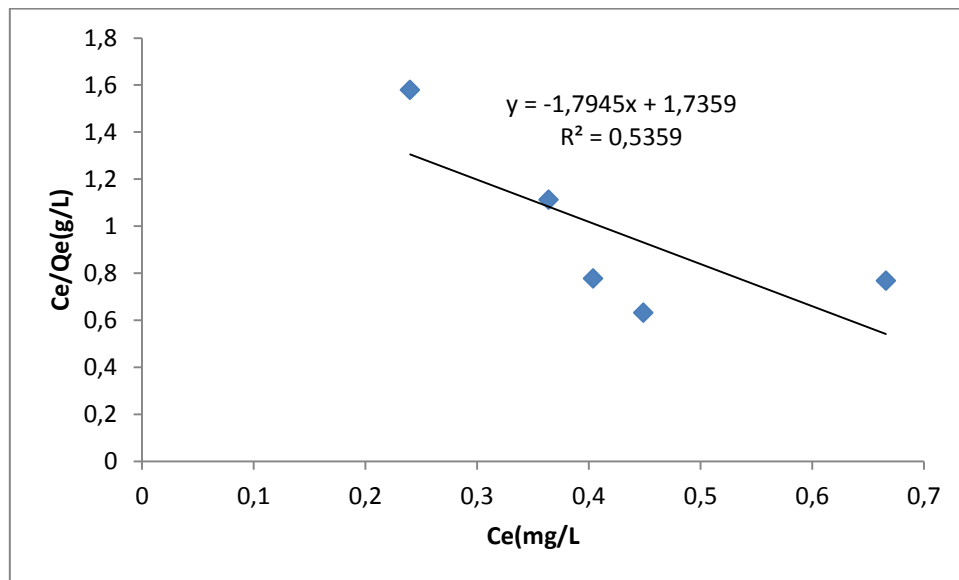


Figure 17. Transformée linéaire du modèle de Langmuir

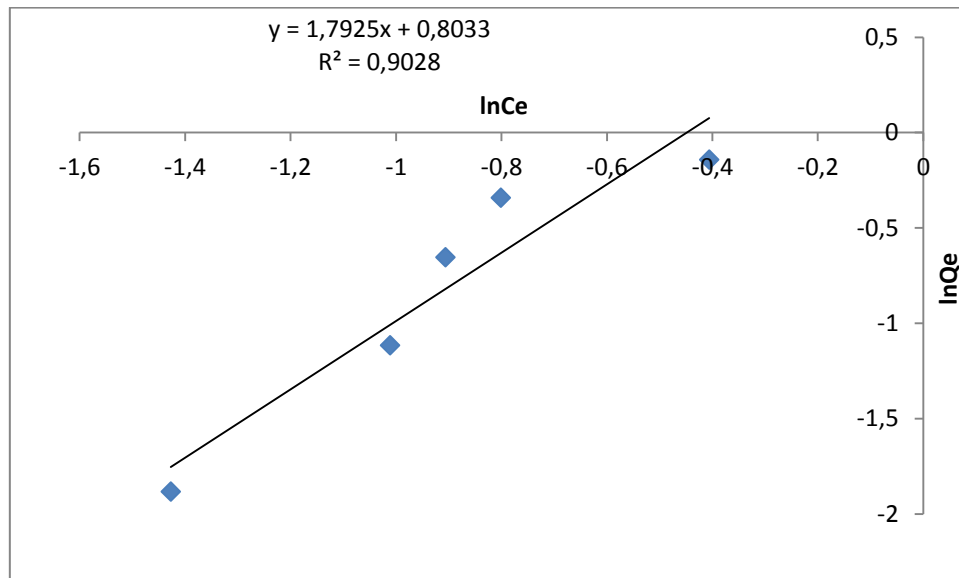


Figure 18. Transformée linéaire du modèle de Freundlich

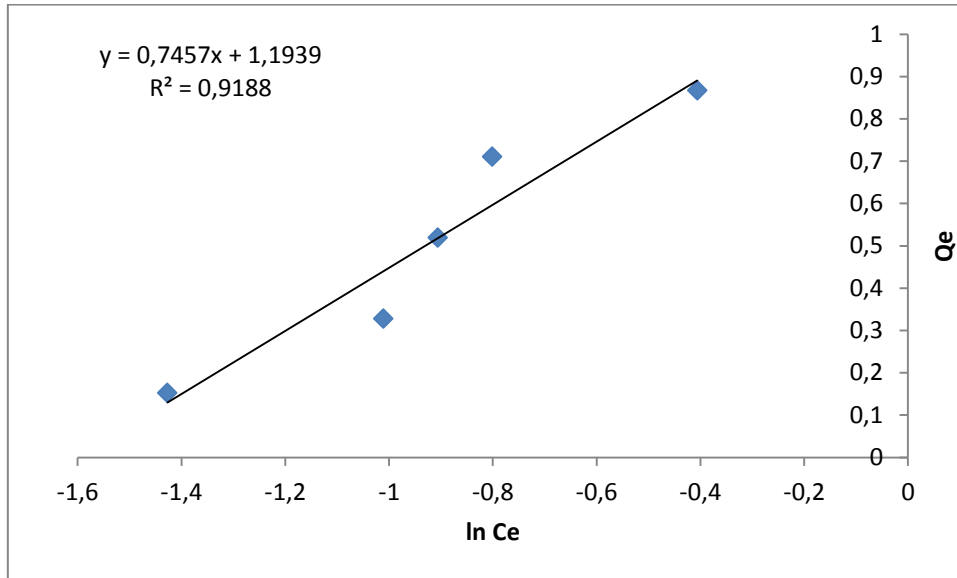


Figure 19. Transformée linéaire de Tempkin

Le tableau 10 regroupe les valeurs des constantes issues des droites de régression des figures 17, 18 et 19.

Tableau 10. Constantes de Langmuir, Freundlich et Tempkin

| ISOTHERMES | Constantes | Pouzzolane |
|-------------------|--|------------|
| | R^2 | 0,5359 |
| LANGMUIR | Q_m (mg/g) | 0,576 |
| | K_L | 0,976 |
| | R_L | 0,571 |
| | R^2 | 0,9028 |
| FREUNDLICH | K_F (mg ^{1/n} .L ^{1/n} /g) | 2,233 |
| | n | 0,558 |
| | $1/n$ | 1,792 |
| TEMPKIN | R^2 | 0,9188 |
| | B (J/mol) | 1,1939 |
| | A (L/g) | 1,8674 |

L'analyse des données permet de conclure que les coefficients de corrélation les plus élevés du modèle de Freundlich et Tempkin décrivent mieux l'adsorption à la surface de la POZ. Ainsi on peut affirmer que pour l'adsorption du CV sur la POZ, le modèle de Tempkin est celui qui convient le mieux pour décrire les données expérimentales vu son coefficient de corrélation plus élevé que celui du modèle de Freundlich. L'isotherme de Freundlich indique la formation de multicouche ce qui est en conformité avec le type d'isotherme que nous avons eu à la figure 16. La valeur de l'inverse de n étant supérieur à 1 montre que la surface de la POZ est homogène et que l'adsorption se fait sur une monocouche avec possibilité de formation d'autres couches. Pour les valeurs de n comprises entre 0,5 et 1, l'adsorption est modérée (Tharcila et al. 2013). La valeur positive de l'énergie de sorption du modèle de Tempkin pour notre matériau indique une faible interaction de type gravitationnelle avec l'adsorbant et un mécanisme d'adsorption endothermique. Cette valeur étant inférieure à 8KJ/mol, nous pouvons affirmer que l'isotherme d'adsorption est de type V. De plus, le mécanisme d'adsorption mis en jeu est l'échange ionique et l'interaction entre la POZ et le CV est faible.

Au regard des modélisations obtenues, l'on peut affirmer sans risque de se tromper que le modèle de Langmuir ne permet pas de décrire le phénomène d'adsorption vu son coefficient de corrélation faible. Mais néanmoins, la valeur du facteur de séparation R_L étant inférieure à 1 nous renseigne sur le fait que l'adsorption est favorable sur la POZ (Tadjarodi et al. 2013).

III-5 Etude cinétique

Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption du CV sur la pouzzolane, nous avons réalisé les transformées linéaires des modèles cinétiques représentés par les figures 20, 21 et 22.

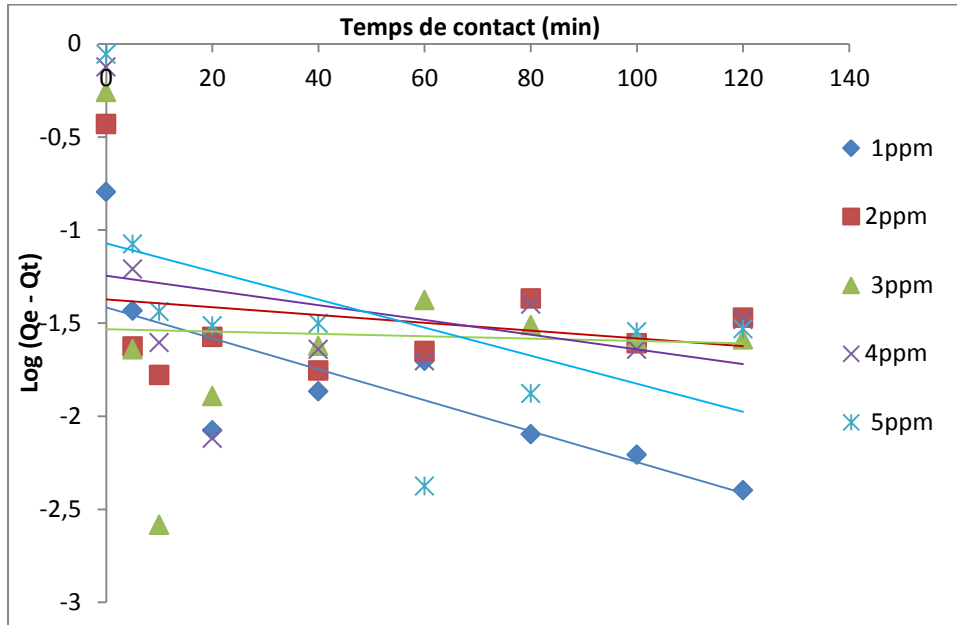


Figure 20. Modèle du pseudo-premier ordre

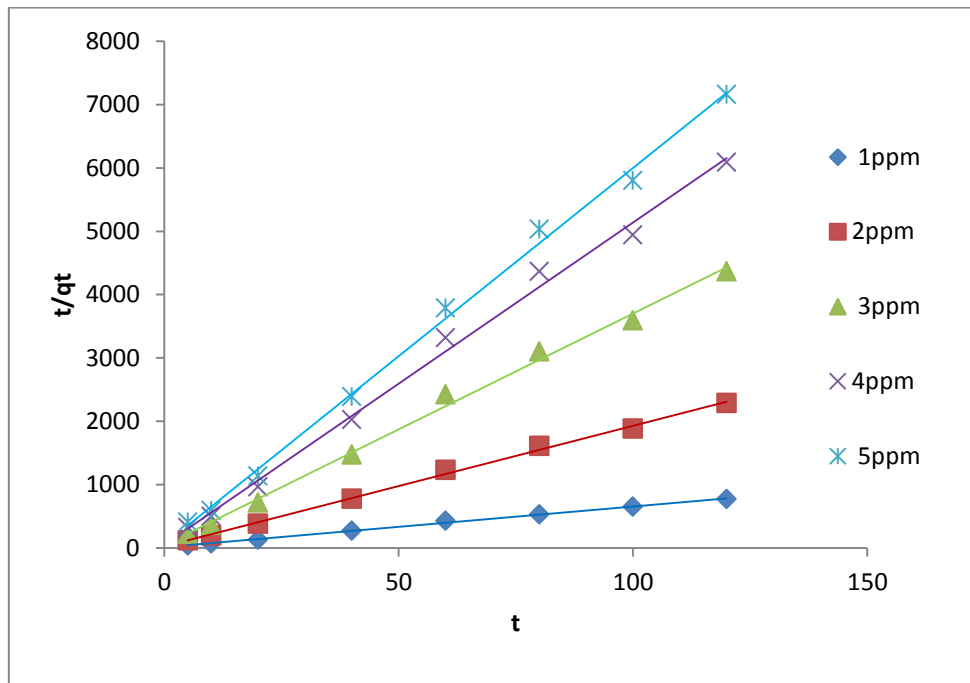


Figure 21. Modèle de pseudo-second ordre

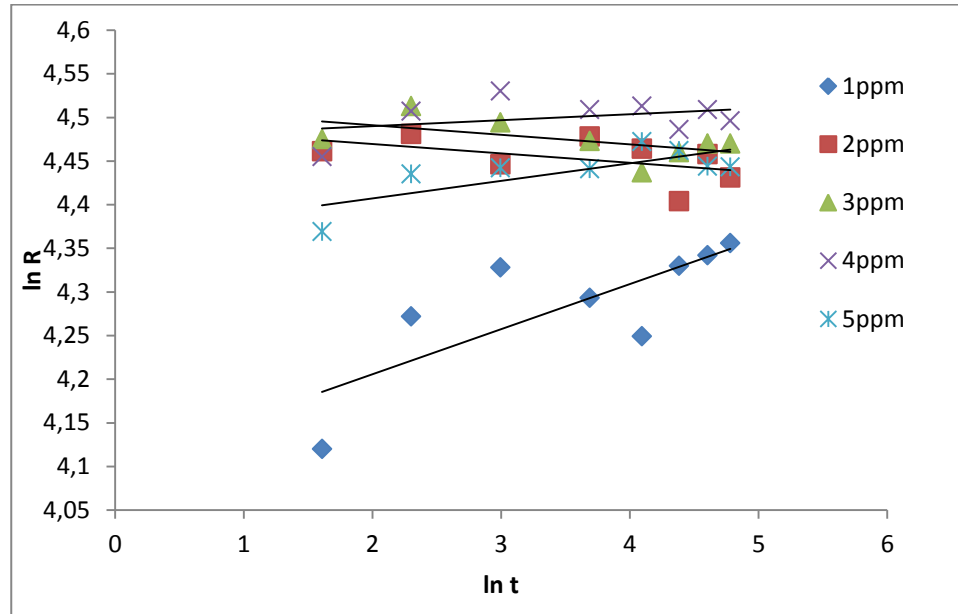


Figure 22. Modèle de diffusion intra particulaire

Les valeurs des constantes sont regroupées dans le tableau 11

Tableau 11. Constantes de vitesse et coefficients de corrélation des modèles cinétiques

| | | 1ppm | 2ppm | 3ppm | 4ppm | 5ppm |
|---------------------------------------|--|--------|---------|--------|--------|---------|
| Modèle de pseudo-premier ordre | k_1 (min^{-1}) | 1,415 | 1,445 | 1,532 | 1,244 | 1,071 |
| | Q_e (mg.g^{-1}) | 0,991 | 0,997 | 0,999 | 0,996 | 0,992 |
| | R^2 | 0,582 | 0,048 | 0,002 | 0,101 | 0,280 |
| Modèle de pseudo-second ordre | k_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) | 3,227 | 20,634 | 44,575 | 88,303 | 103,227 |
| | Q_e (mg.g^{-1}) | 0,156 | 0,052 | 0,027 | 0,019 | 0,016 |
| | R^2 | 0,997 | 0,998 | 0,997 | 0,996 | 0,997 |
| Modèle de diffusion Intraparticulaire | R^2 | 0,6053 | 0,2356 | 0,3237 | 0,1225 | 0,5715 |
| | A | 0,0517 | -0,0108 | -0,011 | 0,0068 | 0,0201 |
| | K_{id} (mg/g/min) | 60,485 | 89,219 | 91,231 | 87,917 | 78,791 |

Il ressort de l'analyse des données ci-dessus que le modèle pseudo second ordre est celui qui décrit le mieux l'adsorption à la surface de la pouzzolane. En effet les coefficients de corrélation pour ce modèle sont proches de l'unité. Ce qui expliquerait la formation de la première couche par les liaisons fortes puis établissement d'autres couches. Le même résultat avait été obtenu par Tsakou en 2015 au Cameroun. Les forces de valence qui interagissent entre l'adsorbant et l'adsorbat sont ainsi mises en exergue. Ceci peut se faire par le partage ou l'échange des électrons (Theivarasu et al. 2011).

A partir de la figure 22 il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape négligente dans le processus de l'adsorption du CV sur la POZ. Les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur les équations de ce modèle (les valeurs de R^2 ne sont pas élevées) et les droites ne passent pas par l'origine.

III-6 Comparaison des spectres IRTF de la pouzzolane avant et après adsorption

Dans le but de mettre en évidence les modifications fonctionnelles subies par la pouzzolane au cours de l'adsorption du CV, le spectre IR du matériau après adsorption a été enregistré et le résultat obtenu est représenté par la figure 23.

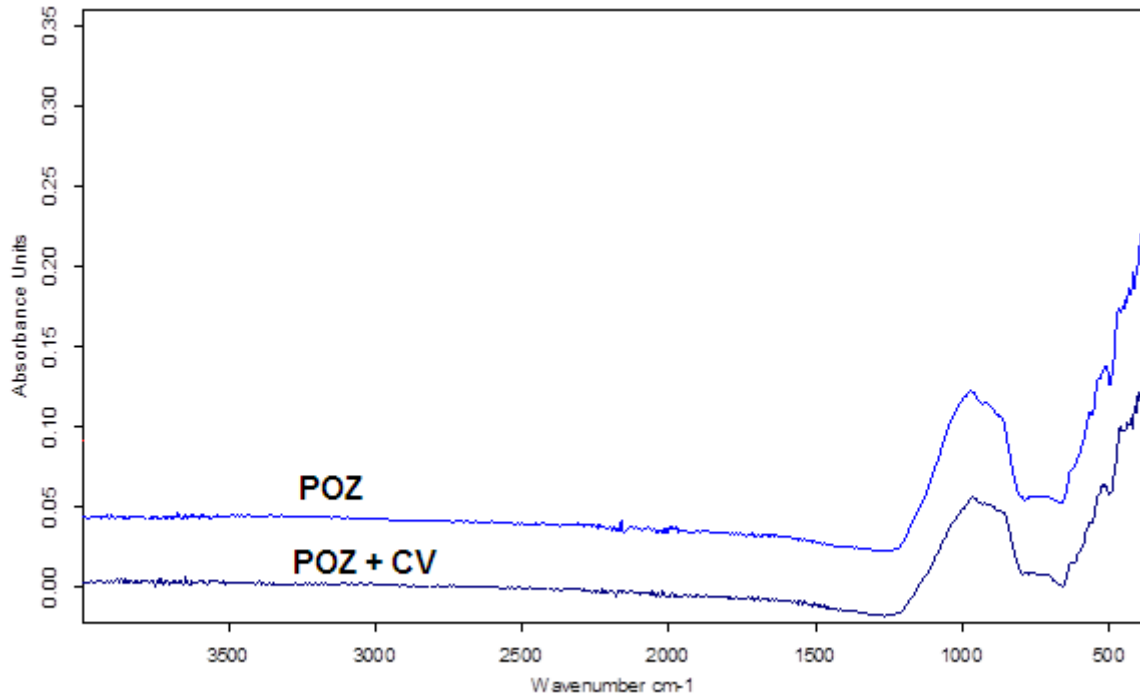


Figure 23. Spectre IR de la pouzzolane avant (POZ) et après adsorption (POZ + CV)

La comparaison des spectres de la figure 23 ne montre pas de différences profondes en ce qui concerne le nombre de signaux, sans doute à cause de la faible quantité de colorant adsorbée. On note cependant une déformation des signaux après adsorption due à la présence des molécules de colorant à la surface de la pouzzolane.

INTERETS PEDAGOGIQUES

Il est question dans cette partie de présenter l'intérêt suscité par notre travail d'initiation à la recherche qui requiert des exigences auxquels on ne saurait se soustraire sous aucun prétexte. En tant que futur enseignant du secondaire, nous avons acquis un certain nombre de savoirs, de savoirs faire théoriques, de savoirs faire expérimentales et même de savoirs être d'où l'intérêt pédagogique de notre travail. Ceux-ci nous ont permis de :

- ❖ Maitriser davantage le matériel de laboratoire (les fioles jaugées, les burettes graduées, les éprouvettes, la balance, le pH-mètre, les agitateurs magnétique, etc.) et les techniques de laboratoire à savoir : la préparation des solutions (par dissolution et par dilution), la mesure des absorbances par spectrophotométrie.
- ❖ Maitriser l'outil informatique avec des logiciels tels que Word, Paint, Excel, Chemdraw pour ne citer que ceux-là, qui nous permettrons de composer des épreuves, de faire des schémas, de tracer les courbes et de dessiner les molécules chimiques.
- ❖ Mieux aborder les notions intégrées dans les programmes du secondaire telles que : la chimie de l'environnement en classe de 4^{ème}, la pollution et la protection de l'environnement en classe de 2^{nde}.
- ❖ D'entrevoir un moyen de réduire la pollution des eaux souterraines par le CV.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le présent travail avait pour but d'étudier la capacité d'adsorption du CV sur la POZ traitée. Il en ressort que la capacité à adsorber de la POZ est influencé par le temps, le pH du milieu et la concentration de l'adsorbat.

La modélisation des isothermes à partir des données à l'équilibre nous montre que le modèle de Freundlich et Tempkin décrivent mieux l'adsorption sur la POZ mais le plus adéquat est celui de Tempkin. L'interprétation des constantes des différents modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin montre que la surface de la POZ est homogène et le processus d'adsorption est la chimisorption.

L'étude cinétique nous a permis de déterminer le temps de contact qui est de 80 min. En plus la quantité adsorbée augmente avec la concentration initiale et l'adsorption est maximale à pH=7,5 milieu dans lequel la surface du matériau est chargée négativement et favorisant ainsi l'adsorption du CV qui est cationique. En outre à travers le coefficient de corrélation et l'interprétation des différentes constantes cinétiques, nous avons montré que le pseudo second ordre décrit mieux le phénomène d'adsorption a la surface de la POZ.

Au-delà de tout ce qui précède il est à noter que notre étude n'a pas été totalement achevée car elle a rencontré beaucoup de contraintes. C'est la raison pour laquelle comme perspectives nous proposons de :

- Faire les analyse de BET, DRX, TEM et SEM qui nous permettrons d'avoir des informations sur la porosité, les phases cristallines, la nature, la taille et la forme de la pouzzolane.

- Faire une étude thermodynamique du processus d'adsorption sur la pouzzolane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aksas H. (2012)** "Étude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption des Métaux Lourds par l'Utilisation des Adsorbants Naturels", *Thèse de Génie des Procédés et de l'Environnement, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, Alger-Algérie*, 198.
- Barka N. (2008)** "Elimination des colorant de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté". *Thèse de doctorat de l'université IBNZOHR, Agadir, Algérie*.
- Ben Manssour H. Mosrati R. Corroler D. Ghedira K. Bariller D. Et Chekir-Ghedira L. (2009)** "in vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives" *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495.
- Bidjocka C. Tuset J. Messi A. Perra J. (1993)** "Etude et évaluation de l'activité pouzzolanique des pouzzolanes de Djoungo (Cameroun)". *Annales de la Faculté des Sciences, Série Chimie et Sciences de la terre, Université de Yaoundé*, pp.133-145.
- Chiing-Chang C. Wen-Ching C. Mei-Rung C. Sheng-Wei C. Yao Yin C. Huan-Jung F. (2011)** "Degradation of crystal violet by an FeGAC/H₂O₂ process" *Journal of Hazardous Materials* 196 420– 425.
- Chinje Melo U. et Billong N. (2004)** "Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles cuites" *African Journal of Science and Technology*, Vol. 5, N° 2, pp 99-100.
- Chitour C. E. (1981)** "Chimie des surface introduction à la catalyse". 2^{ème} Edition, *Alger, Algérie*.
- Creangă. C M (2007).** "procédé AD-OX d'oxydation des polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis par oxydation catalytique". *Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, France*.
- Eiichi I. Ogawa T. Yatome TC. Horisu H. (1985)** "Behavior of activated sludge with dyes", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **35**, 729–34.
- Errais E. (2011)** "Réactivité de surface d'argilites naturelles: Etude de l'adsorption des colorants", *Thèse de Doctorat de l'université de Strasbourg, Tunis*, 1.
- Essomba J. S. Ndi Nsami J. Belibi Belibi P.D. Tagne G. M. and Ketcha Mbadcam J. (2014)** "Adsorption of Cadmium (II) Ions Aqueous Solution onto Kaolinite and Metakaolinite", *Pure and Applied Chemical Sciences*, **2**, 11-30.
- Ferradji A. Malek. (2005)** "Isothermes d'adsorption des abricots secs à 25°C et 45°C" *Journal of Food science*. **8**. pp 39-48.
- Hao OJ. Kim H. Chiang PC. (2000)** "Decolorization of wastewater", *Environmental Sciences Technologies*, **30**, 449–505.
- He H. Shaogui Y. Kai Y. Yongming J. Cheng S. Lianhong W. (2010)** "Microwave induced catalytic degradation of crystal violet in nano-nickel dioxide suspensions" *Journal of Hazardous Materials* 173 ,p. 393–400

- Hedi Ben M. O. Boughzala, Dridi D. Barillier D. Chekir-Ghedira L. et Mosrati R. (2011)** “ Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ” *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, p. 209-238.
- Ibane, E F. (2002)** “Etude de la carbonisation et de l’activation des précurseurs végétaux durs et mous ”, *thèse, université de Neuchatel, institut de chimie*, p.19,20,21.
- Kaur S. S. Pani, R. Kumar Mahajan. (2013).** "Adsorption Kinetic For the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Biowaste Materials as Adsorbents". *Hindawi Publishing Cooperation Journal of Chemistry*, p. 12.
- Kessoum M. et V. Caqueret, O. Chedeville, B.Cagnon, S. Bostyn, C.porte (2008).** "Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des composés phénoliques en mono soluté et mélange sur charbon actif". *Journal of water*, **9 (3)**, pp 66-72
- Kocaoba. S. and Orhan. Y, (2006).** “Heavy Metal Adsorption ByClinoptilolite From Aqueous Solutions”, *J. Hazard. Mater.* , **87**, 123-187
- KOFA G. (2013)** “Physico-chimie et dynamique de l’adsorption de l’arsenic sur la pouzzolane en réacteur agité et en lit fixe” école nationale supérieure des sciences agro-industrielles. *Thèse de doctorat d’ingénieur en génie des procédés*.
- Kumar A. Prasad B. Mishra IM. (2008)** "Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, "*Journal of Hazardous Mater*, 152, 589-600.
- Kwayep Djaguet L. (2015)** “capacité d’adsorption des ions nitrate par le sol volcanique de la région du sud-ouest Cameroun : étude cinétique ” mémoire de D.I.P.E.S. à l’Ecole Normale Supérieure de Yaoundé.
- Lemonuga Ninla Patrick.2007-20 08.** “ Reticulation geopolymerique a basse temperature de quelques aluminosilicates” *DEA en chimie inorganique. Université de Yaoundé I*.
- Maufras M. et Panckoucke C. (1847)** “L’architecture de Vitruve” Tome 1 / traduction nouvelle (Paris), sur gallica.bnf.fr [archive].
- Mohan. D. Singh. K.P. Singh. G. Kumar.,(2002)**"Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent", *Index. Engeneering. Chemistry Research*, **41**, 3688–3695.
- Namasivayam C. Radhika R. and Suba S.,(2001)**" Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solidwaste: coir pith", *Waste Management*, **21**, 381-387.
- Ndi K.S. (2007)** “ Modélisation de la rétention de la latérite et de la bentonite dans les lits filtrants de pouzzolane granulaire” *Thèse de Doctorat/PhD Génie des Procédés, Université de Ngaoundéré*.
- Nouredine B. (2008)**"L’élimentation des Colorants de Synthèse par Adsorption sur Phosphate Naturel et Dégradation Photo catalytique sur TiO2 supporté ", *Thèse de Doctorat de Physico-chimie des Matériaux à Caractère Appliqués de l’Université IBN ZOHR, Agadir-Maroc*.

- Nowicki P. H. Wachowska, R. Pietrzak. (2010)** "Active carbone prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO_2 ". *Journal of Hazardous Materials*, **181**, pp 1088-1094.
- Pagga , U. et D. Brown (1986)** "The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere*, 15, 479-491. Références bibliographiques.
- Mosrati R. (2011)** "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement " *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238.
- Ruthven D. M. (1984)** "Principle of adsorption and adsorption process" *Edition J Wiley*, New York, U.S.A.
- Satish P. Deshmukh V. Renukdas S. Naseema P.,(2011)**, "Kinetics of adsorption of crystal violet from aqueous solutions using different natural materials", *International Journal of Environmental Sciences*, **1(6)**, 1118-1122.
- Schreier M. J. R. Regalbutto, (2004)** "A Fundamental study of Pt tetraammine impregnation of Silical¹". The electrostatic nature of platinum adsorption, *J. catal* 225, p 190-202.
- Senthilkumaar S. Kalaamani P. Subburaam CV.,(2006)**, "Liquid phase adsorption of Crystal violet on to activated carbons derived from male flowers of coconut tree", *Journal of Hazardous Mater*, **136**, 800–8.
- Serrano-Gómez J. López-González, Olguín M.T. et Bulbulian S. (2010):** "As (V)adsorption by unmodified and iron modified pozzolane". *Journal of Inclusive Phenomenology Macrocyclic Chemistry*, Vol. 67, pp 153-158.
- Sevil V., and A. bilye. (2007).** "Adsorption of Copper and Zinc from aqueous solution by using natural clay". *Journal of hazardous Materials*, **149(62)**, pp 226-233.
- Sieliechi J.M. Lartiges BS. Ndi SK Kamga R. Kayem G.J. (2012)** " Mobilisation of Heavy metals from Natural Pozzolan by Humic Acid: implications for water and environment" *International Journal of Environmental Protection*, Vol. 2, Issue 8, pp11-15.
- Soh Fotso, B. (1996)**, " Le charbon de bois activé ", Mémoire de fin d'étude, Ecole Nationale supérieure polytechnique de Yaoundé (ENSP), université de Yaoundé I, Cameroun.
- Soheila Hamidzadeh. Marzieh Torabbeigi. Seyed Jamaledin Shahtaheri. (2015)"** Removal of crystal violet from water by magnetically modified activated carbon and nanomagnetic iron oxide", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **13(8)**, 2-7.
- Tagne G. Ndi Nsami J. Ketcha Mbadcam J. (2013)** "Adsorption of copper(II) ion from Aqueous Solution onto Synthetic Goethite and two Naturally Available Red soils from Yaoundé –Cameroon" *British Biotechnology journal*, **3(3)**, 221-235.
- Tharcila C. R. Bertolini., Juliana C. Izidoro., Carina P. Magdalena., Denise A. Fungaro., (2013)**, "Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes, " *The Electronic Journal of Chemistry*, **5(3)**, 179-191.

- Theivarasu C. Mysamy S. Sivakumar N. (2011)**, "Adsorptive Removal of Crystal Violet Dye Using Agricultural WasteCocoa (*theobroma cacao*) Shell", *Research Journal of Chemical Sciences* Vol. **1(7)**, 38-45.
- Tsakou Tido V.(2015)** " Adsorption du cristal violet sur l'oxyde de cadmium et l'oxyde de cadmium modifié : Études cinétique et équilibre " mémoire de master à l'université de yaoundé I.
- Wozniack E.(1982)** " Evolution de la texture du bois de hêtre au cour de la pyrolyse contribution aux phénomènes de transport et d'adsorption des matériaux ligneux ", *thèse de doctorat d'ingénieur en chimie physique, université de haute-Alaska, France.*
- Zheng H. Donghong Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu. (2009)**. "Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite". *Journal Of Hazardous Materials*, **167**, p. 141-147.

ANNEXES

A-1 Préparation de la solution mère

On prépare par dissolution une solution mère de CV de concentration 100 ppm dans un volume de 1000ml à partir de 0,1g de ces cristaux. On a la relation suivante:

$$P = m/v$$

Où: P : la concentration pondérale du CV (g/mL)

m : la masse du cristal violet (g)

v : le volume de la solution (mL)

A-2 Préparation des solutions filles (Pf)

On prépare par dilution, une série de solutions filles de concentration variant de 0,1 à 5 ppm à partir de la solution-mère (Po) On a $P_o \times V_p = P_f \times V_f$ d'où $V_p = P_f \times V_f / P_o$.

Pipeter V_p (mL) de P_o solution-mère et l'introduire dans une fiole. Compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

A-3 Préparation des solutions d'acide chlorhydrique HCl

Pour ajuster le pH de ces solutions à des valeurs plus élevées, on utilise des solutions d'acide chlorhydrique HCl 0,1M. Soit V_p , le volume d'acide chlorhydrique de pourcentage massique W à prélever pour préparer un volume V_s de solution de concentration molaire CS, V_p est donné par la relation.

$$V_p = V_s C_s M(\text{HCl}) \times 100 / d \text{ peau } w$$

Où

M : la masse molaire de l'acide chlorhydrique (36.5 g/mol)

d : la densité de la solution mère (d = 1,18)

W : le pourcentage massique en HCl de cette solution mère (33%)

V_s : le volume de la solution à préparer (mL)

peau: la masse volumique de l'eau (1000 g/L)

A-4 Préparation de la solution d'hydroxyde de sodium

Les solutions de NaOH de concentration 0,1 mol/L ont été préparées par dissolution d'une masse de NaOH dans 500 mL d'eau distillée. La masse prélevée a été donnée par la relation:

$$m = C_s V_s M(\text{NaOH}) \times 100/99$$

Où

C_s : la concentration molaire de NaOH en mol/L.

V_s : le volume de la solution à préparer (500mL).

$M(\text{NaOH})$: la masse molaire du sodium hydroxyde (40,00 g/mol).

A-5 Méthode de régression linéaire

Elle sera appliquée aux résultats expérimentaux pour trouver la pente a et l'ordonnée à l'origine b de la droite d'équation $y = ax + b$. On utilise la méthode des moindres carrés.

$$a = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{(\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n})}{(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n})} \text{ et}$$

X : la coordonnée de l'abscisse et y celle de l'ordonnée

\bar{X} : moyenne des abscisses

\bar{Y} : moyenne des ordonnées

n : nombre d'essais

Le coefficient de corrélation

$$R = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}} \quad \text{avec } -1 < R < 1$$

S_{xx} et S_{yy} sont respectivement égaux à

$$\sum x^2 - (\sum x)^2/n$$

$$\sum y^2 - (\sum y)^2/n$$